PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO
WYDAWANY Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO

ROCZNIK XXI — MAJ 1937 — 5

REDAKTOR: PROF. DR KAZIMIERZ KLING — SEKRETARZ: DR LECH SUCHOWIAK

Analiza widmowa duraluminium

L'analyse spectrale de duralumin

Doc. Dr KAROL DREWSKI

Z Laboratorium Chemii Nieorganicznej Politechniki w Akwizgranie

Nadeszło 24 października 1936

Jednym z trudniejszych zagadnień, jakie starają się rozwiązać pracownie analityczne, zwłaszcza fabryczne, jest dostosowanie tempa pracy laboratorium do wymagań ruchu fabryki.

Związane jest to z opracowaniem nowych możliwie szybkich metod badań analitycznych. Z pomiędzy takich właśnie metod na specjalną uwagę zasługuje wprowadzana od kilku lat metoda widmowa analizy ilościowej. Ze stanu w jakim już obecnie znajduje się analiza widmowa, jakościowa i ilościowa, śmiało można wnioskować, że w niedalekiej przyszłości metoda ta zostanie wprowadzona nie tylko do technicznych instytutów badawczych, lecz również rozpowszechni się w większych pracowniach fabrycznych jako metoda szybka i w wielu przypadkach wprost bezkonkurencyjna. Wprawdzie analiza widmowa ogranicza się tylko do badań jakościowych, a do ilościowych nadaje się wtedy, gdy oznaczane składniki występują w niedużych ilościach, przeciętnie do 1%, ale przecież największe trudności spotyka analityk właśnie tam, gdzie zachodzi potrzeba oznaczania niedużych domieszek lub zanieczyszczeń, które mogą wydatnie wpływać na jakość towaru. Miarą zainteresowania się analityków tą metodą jest coraz większa ilość prac z zakresu analizy widmowej, jaka pojawia się w czasopismach fachowych. Prace te posiadają już charakter czysto praktyczny, podane są w nich ścisłe przepisy wykonania analiz częściej spotykanych metali technicznie czystych, stopów i innych. Duże zastosowanie znajduje analiza widmowa do badań minerałów, wód, zwłaszcza mineralnych, popiołów, osadów na sączkach itp. Pozatem ze względu na dużą czułość metoda ta jest bardzo pomocna w analizie sądowej.

Z pomiędzy prac nad analizą widmową stopów na specjalną uwagę zasługuje opracowana przez Baszulina, Baskakowa i Striganowa ilościowa analiza widmowa duraluminium, a to ze względu na dużą prostotę i szybkość wykonania a jednocześnie niezłą dokładność otrzymywanych wyników. Aby sprawdzić o ile podany przez wyżej wymienionych autorów sposób wykonania analizy jest praktyczny, przeanalizowałem według podanego opisu w pracowni prof. A. Schleichera w politechnice w Akwizgranie pięć próbek duraluminium, dostarczonych wraz z dokładnymi wynikami analizy chemicznej przez Deutsche Vereinigte Aluminiumwerke.

Ponieważ przypuszczam, że nie wszyscy czytelnicy dostatecznie zaznajomeni są z ilościową analizą widmową, przeto pozwolę sobie omówić w krótkich zarysach zasadę i najczęściej używane sposoby wykonania analizy ilościowej omawianą metodą.

Wiemy, że atomy lub jony pierwiastków pobudzone do emitowania energji promienistej, naprzykład w łuku lub iskrze elektrycznej, dają widma liniowe, w których ilość linii i sposób ich rozmieszczenia, odpowiadający określonym długościom fal, jest charakterystyczny dla danego pierwiastka. W otrzymanych widmach liniowych obserwujemy pasma, należące do widma cząsteczkowego składników powietrza lub połączeń tych składników z materiałem elektrod. Oznaczając dokładnie położenie szeregu linii w otrzymanym widmie, możemy określić rodzaje atomów pobudzonych do emitowania, a zatem możemy oznaczyć jakościowo skład materiału elektrod w łuku lub iskrze elektrycznej.

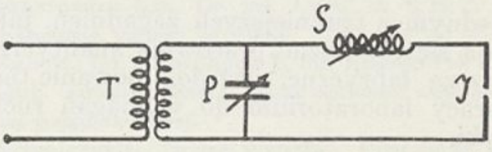
O ile położenie linii pierwiastka w widmie jest niezmienne o tyle intensywność ich waha się w szerokich granicach, zależnie od całego szeregu czynników. Otóż widmowa analiza emisyjna opiera się na następujących założeniach: po pierwsze zakładamy, że intensywność linii danego pierwiastka w otrzymanym widmie zależy od ilości pobudzonych do emitowania jego atomów i, po drugie, że w niezmiennych warunkach ilość

emitujących atomów jest wprost proporcjonalna do stężenia oznaczanego w stopie pierwiastka. W rzeczywistości podane założenia nie zawsze są słuszne. Dlatego też, nie wdając się w rozważania teoretyczne o przyczynach obserwowanych niezgodności z poczynionemi założeniami, trzeba zaznaczyć, że nie wszystkie linie widma danego pierwiastka nadają się do celów ilościowgo oznaczania jego zawartości. Z pomiędzy linii widmowych wybieramy te, których intensywność zmienia się znacznie wraz ze zmianą stężenia badanego składnika w materiale elektrody. Zatem tylko takie linie nadają się do celów oznaczeń ilościowych, dla których stosunek $\frac{dI}{dc}$ jest wielkością znaczną (dI — zmiana intensywności linii, dc—zmiana stężenia składnika).

Sam pomiar intensywności linii widmowych odbywa się w różny sposób. Wymienię tu krótko tylko najprostsze sposoby, które mogą mieć zastosowanie w warunkach technicznych. Przedewszystkiem jeżeli chodzi o porównanie intensywności dwóch linii w widmie, znajdujących się blisko obok siebie, możemy wykonać to wzrokowo projekując z kliszy obraz widma na ekran lub też rozpatrując widmo na kliszy za pomocą lupy a lepiej mikroskopu. W czasie takiego porównywania natrafiamy często na pewne trudności, wywołane tem, że niektóre linie widma tworzą dublety lub multiplety i, zlewając się w jedną całość są szare i bardziej rozpływające się ku brzegom, inne zaś wąskie i ostro odgraniczone od tła. Również i ciemne nieraz tło, utworzone przez widmo pasmowe, nastręcza wiele trudności podczas określania stopnia intensywności linii.

W zupełnie odmienny sposób rozwiązał to zagadnienie Scheibe, wprowadzając pewne zmiany już w czasie wyświetlania widma na kliszy. Przed szczeliną spektrografu umieszcza on wirujący krążek z wycięciem logarytmicznym, tak, że czasy naświetlania górnych i dolnych części linij widmowych są różne i zmieniają się w stosunku logarytmicznym. W rezultacie podobnego naświetlania linie widmowe na kliszy otrzymują się w postaci cieniutkich trójkącików o różnych wysokościach. Intensywnym liniom odpowiadają długie, mniej intensywnym krótkie trójkąciki. Projektując na ekran tak otrzymane na kliszy widma, możemy mierzyć długości porównywanych linii i na podstawie tych pomiarów wnioskować o intensywnościach linii. Jak wyglądają przy podobnym postępowaniu linie widma zależnie od intensywności wykazuje poniżej zamieszczone zdjęcie (rycina 2).

Na intensywność otrzymanych na kliszy linii, prócz czasu naświetlania, duży wpływ wywierają warunki wyładowań elektrycznych pomiędzy elektrodami. W łuku, gdzie napięcie dostarczanej energii naogół waha się w wąskich granicach (25—80 V), możliwości zmian warunków wyładowań są nieduże. Wobec niedużych napięć mamy tam głównie do czynienia z widmem atomów i pewnej ilości jonów tych pierwiastków, dla zjonizowania których stosowane napięcie jest wystarczające. Duże natomiast możliwości zmian warunków wyładowania daje nam wyładowanie iskrowe, gdzie włączając w obwód zmienną pojemność i samoindukcję mamy możność zmieniania energii iskry w szerokich granicach. Na załączonym rysunku podany jest schemat połączeń dla wytwarzania iskry.



Rycina 1.

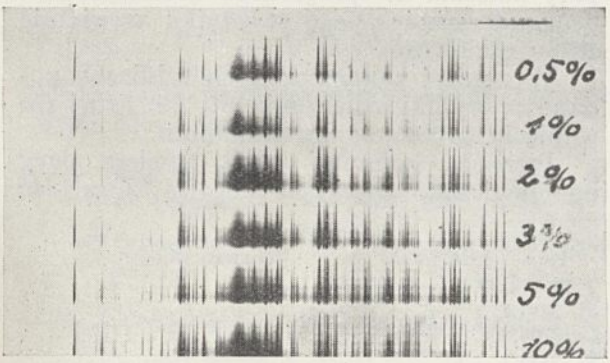
T—transformator, *P*—pojemność zmienna, *S*—samoindukcja zmienna, *I*—iskiernik.

Włączając do obwodu różne pojemności i samoindukcje, obserwujemy duże zmiany w widmie: jedne linie ulegają osłabieniu, inne—wzmocnieniu. Wywołane jest to tem, że atomy i jony metalu, znajdujące się w parach iskry, mają odrębne właściwe sobie widma. Im wyższa jest energia iskry, tem więcej mamy emitujących jonów a mniej atomów, dzięki czemu linie widma jonowgo stają się intensywniejsze, słabną natomiast linie widma atomowego. Ponieważ widmo atomowe szczególnie intensywnie występuje przy niższych napięciach a więc w łuku, jonowe zaś w warunkach iskry o wysokim napięciu, przeto często widmo atomowe nazywamy łukowym, jonowe zaś— iskrowym. Zwiększając pojemność obwodu, zwiększamy energję iskry i w widmie intensywność przesuwa się w kierunku linii iskrowych. Samoindukcja zaś przedłuża czas wyładowania i sprzyja powstawaniu widma atomowego. Ta właśnie zależność, jaką obserwujemy pomiędzy intensywnością w widmie linii łukowych i iskrowych a pojemnością i samoindukcją obwodu, daje nam możność kontrolowania, czy w otrzymywanym przez nas szeregu zdjęć widmowych warunki wyładowań były identyczne. Obserwując intensywność niektórych odpowiednio wybranych linii, łukowej i iskrowej, danego pierwiastka, możemy przez zmianę pojemności i samoindukcji tak dobrać warunki wyładowania, że intensywności obserwowanej pary linii staną się jednakowe. Podobna para linii może służyć zatem w celu ustalania warunków wy-

ładowań. Na rycinie 2 na zdjęciu widma stopu ołowiu jako taka para ustalająca warunki wybrana została para linii ołowiu: iskrowa 2562 i łukowa 2657.

Przystępując zatem do analizy ilościowej naprzykład stopu, ustalamy przedewszystkiem warunki wyładowań, wybierając odpowiednią parę linii widmowych, ustalającą te warunki. Następnie po otrzymaniu na kliszy tak znormalizowanych zdjęć widma badanego stopu, przystępujemy do oznaczania zawartości określanego składnika na podstawie pomiaru intensywności niektórych jego linii w otrzymanym zdjęciu widma. Całe to postępowanie w praktyce opiera się najczęściej na porównaniu intensywności linii tworzących tak zwane pary homologiczne. Sposób par homologicznych zastosowany był również przez wspomnianych na początku autorów rosyjskich do analizy duraluminium.

Zasada na jakiej opiera się ten sposób jest następująca: Wyobraźmy sobie widmo stopu, utworzonego z zasadniczego składnika *A* i domieszki *B*. Widmo to składa się z szeregu linii odpowiadających pierwiastkom *A* i *B*, przyczem tak w szeregu *A* jak i *B* spotykamy linie o różnych intensywnościach. Z szeregu linii *B* można wybrać taką linię, która byłaby jednakowo intensywną z odpowiednio podebraną linią zasadniczego składnika *A*. Równość intensywności tych linii zachowana jest tylko przy określonej procentowej zawartości składnika *B* w stopie.



Rycina 2.

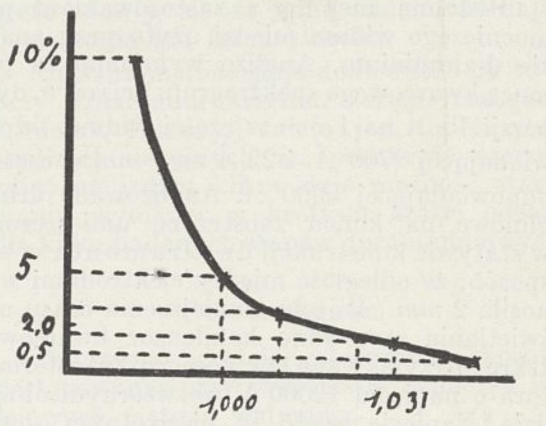
Przy zwiększeniu tej zawartości intensywność rozpatrywanej linii *B* staje się większa przy zmniejszeniu jej mniejsza od intensywności wybranej do porównania linii *A*. Taką parę linii nazywamy parą homologiczną. Dla szeregu stopów *A* i *B* wybieramy pary homologiczne odpowiadające różnym procentowym zawartościom składnika *B* i sporządzamy tabliczkę par homologicznych. Poniżej dla przykładu podany jest szereg zdjęć stopów ołowiu z cyną dla zawartości cyny w ołowiu od 0,5% do 10,0% (procenty atomowe).

Odpowiednie pary homologiczne zamieszczone są w następującej tablicy.:

Długość fal pary homologicznej w Å	Atomowy % cyny w ołowiu, przy którym linie pary homologicznej są jednakowo intensywne
Sn—2572 *Pb*—2629	10,0
Sn—2422 *Pb*—2412	5,0
Sn—2422 *Pb*—2389	0,6
Sn—2355 *Pb*—2389	0,2

Umieszczono w tablicy tylko niektóre z par homologicznych stosowanych do oznaczania cyny w ołowiu.

Dla każdej pary homologicznej możemy wykreślić krzywą, przy czym na jednej osi odkładamy stosunki między intensywnościami obydwu linii danej pary, na drugiej zaś odpowiednie procentowe zawartości domieszki *B* (cyny). Stosunki między intensywnościami otrzymujemy mierząc długości linii pary homologicznej. Na podstawie zdjęć z ryciny 2 wykreślono krzywą dla pary homologicznej, odpowiadającej w tablicy 5% *atom.* cyny w ołowiu:



Rycina 3.

Na krzywej tej w punkcie odpowiadającym 5%*atom.* cyny stosunek intensywności obydwu linii pary rozumie się wynosi jedność. Krzywe takie dają nam możność oznaczania zawartości składników, znajdujących się pomiędzy ich wartościami, odpowiadającymi w tablicy dwom sąsiednim parom homologicznym. Jeżeli naprzykład w widmie badanego stopu ołowiu i cyny intensywności linii pary homologicznej rozpatrywanej na wykresie 3 nie są identyczne, a stosunek tych intensywności równa się 1,031 (stosunek ten można było oznaczyć z pomiarów długości linii), to z tegoż wykresu 3 znajdujemy zawartość cyny jako równą 2,0%.

Dużą zaletą metody par homologicznych jest do pewnego stopnia niezależność wyników od chwilowych zmian, jakim może podlegać iskra w czasie naświetlania, gdyż zmiany te jednakowo wpłyną na intensywność obydwu linii pary homologicznej.

Niekiedy zasadniczy składnik stopu posiada zbyt mało linii nadających się do tworzenia par homologicznych z liniami drugiego składnika; tak jest naprzykład, gdy składnikiem zasadniczym jest glin. W przypadkach takich korzystamy z pomocniczego widma metalu bogatego w takie linie, naprzykład z widma miedzi. Stosując widmo pomocnicze postępujemy w następujący sposób: Po ustaleniu warunków wyładowań wyświetlamy widmo badanego stopu, naprzykład glinowego i na tej samej kliszy szereg pomocniczych widm miedzi z różnymi czasami naświetlania. Z pomiędzy tych pomocniczych widm wybieramy takie widmo, którego pewna wybrana linia byłaby jednakowo intensywna z odpowiednio dobraną linią widma glinowego. W ten sposób sprzęgamy ze sobą oba widma. Po takiem sprzężeniu szukamy par homologicznych, wybierając jedną linię z pośród linii widma badanego składnika stopu glinowego, drugą zaś spośród linii sprzężonego widma miedzi.

Podobną metodą z zastosowaniem pomocniczego widma miedzi użyto przy analizie d-aluminium. Analizę wykonano za pomocą kwarcowego spektrografu Zeissa, o dyspersji 15 *Å* na 1 *mm* w części widma, odpowiadającej 2700 *Å*, i 22 *Å* na 1 *mm* w części, odpowiadającej 3000 *Å*. Analizowane druty glinowe na końcu zaostrzone umieszczono w statywie konstrukcji de Gramonta w ten sposób, że odległość między elektrodami wynosiła 2 *mm*. W celu zmniejszenia czasu naświetlania stosowano kondensor kwarcowy. Iskrę otrzymywano za pomocą transformatora o napięciu 12000 *V* we wtórnym obwodzie. Napięcie prądu w pierwotnym obwodzie wynosiło 120 *V*, natężenie prądu 2 *A*.

Dla ustalenia warunków wyładowań wybrano linie miedzi iskrową 2489,6 *Å* i łukową 2492,2 *Å*. Obie linie leżą blisko obok siebie i łatwo daje się porównywać ich intensywność. Porównanie intensywności odbywało się wzrokowo, stosując mikroskop o 15-krotnym powiększeniu. Jednakową intensywność obydwu linii miedzi osiągnięto przy pojemności 8000 *cm* i samoindukcji w postaci drutu nawiniętego na szpuli o 50 zwojach. Długość szpuli—120 *mm*, średnica 190 *mm*. Zmiana samoindukcji o 10 zwojów wywoływała zupełnie widoczne zmiany w intensywnościach linii ustalających warunki wyładowań. Co się tyczy pojemności, to równość intensywności obydwu linii zachowana była w granicach 7000 do 9000 *cm*. W celu sprzężenia widma miedzi z widmem glinu wybrano stosowaną przez wymienionych rosyjskich autorów linię: *Al* 3050,1 i *Cu* 2961,2 *Å*. Linia miedzi 2961,2 jest względnie czuła i intensywność jej ulega mocnym zmianom w zależności od czasu naświetlania, tak, że dla otrzymanej serii widm miedzi czas naświetlania zmieniano co 2,5 *sek*. Linia glinu 3050,1 znajduje się na ciemnym tle i jest mniej czuła. Na kliszy *Agfa Ultraviolet* wyświetlono 6 widm miedzi z czasem naświetlania wzrastającym o 2,5 *sek*. Następnie na tej samej kliszy wyświetlono widma badanych stopów glinowych z czasem naświetlania 30 *sek*, przy czym eksponowanie odbywało się dopiero po upływie 20 *sek*, licząc od momentu przepuszczania iskry. Po wywołaniu (2 *min*) i wysuszeniu, kliszę przecięto na pół tak, że widma miedzi zostały na jednej a widma glinu na drugiej połowie kliszy. Wtedy nałożono obie połowy emulsją na emulsję i obserwując pod mikroskopem wybrano takie widmo miedzi, aby obie linie sprzęgające miedzi i glinu, były jednakowo intensywne. W czasie porównywania intensywności połówki klisz przesunięto w ten sposób, aby linia miedzi leżała obok linii glinowej na równie ciemnym tle jak i tamta. Po wybraniu tak sprzężonego widma miedzi dalej analizę przeprowadzono porównując intensywności odpowiednio wybranych par homologicznych. Jedna z linii pary należała do sprzężonego widma miedzi, druga do oznaczanego składnika w widmie stopu glinowego.

W poniżej zamieszczonych tablicach podane są wyniki oznaczania *Si, Fe, Mn* i *Cu* w pięciu próbkach duraluminium.

Pierwsza kolumna tablic zawiera pary homologiczne, druga procentową zawartość

Oznaczanie *Si.*

Pary homolog.	Jedn. inten. przy % zaw.	Numery stopów 1	2	3	4	5
Si 2881,1 *Cu* 2766,4	0,1%	>0,1	>0,1	>0,1	<0,1	>0,1
Si 2516,1 *Cu* 2492,2	0,2%	>0,2	>0,2	>0,2	>0,2	>0,2
Si 2516,1 *Cu* 2961,2	0,3%	>0,3	>0,3	>0,3	>0,3	>0,3
Si 2516,1 *Cu* 2824,4	0,33%	>0,33	>0,38	>0,33	>0,33	>0,33
Si 2514,3 *Cu* 2766,4	0,38%	$\overset{*}{\geqslant}$0,38	$\overset{*}{\geqslant}$0,38	$\overset{*}{\geqslant}$0,38	$\overset{*}{\geqslant}$0,38	>0,38
Si 2881,6 *Cu* 2824,4	0,4%	=0,4	>0,4	>0,4	>0,4	>0 4
Si 2519,2 *Cu* 2766,4	0,44%	$\overset{*}{>}$0,44	$\overset{*}{>}$0,44	$\overset{*}{>}$0,44	$\overset{*}{>}$0,44	>0,44
Si 2506,9 *Cu* 2492,2	0,56%	<0,56	$\overset{*}{\leqslant}$0,56	$\overset{*}{\leqslant}$0,56	<0,56	$\overset{*}{\geqslant}$0,56
Si 2524,1 *Cu* 2492,2	0,7%	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7

*) oznacza ocenę niepewną.

składnika, przy jakiej linie pary są jednakowo intensywne, dalsze kolumny dają ocenę zawartości składnika dla różnych stopów na podstawie porównania intensywności linii odpowiedniej pary homologicznej.

Pary homologiczne odpowiadające 0,38% i 0,44% *Si* są trudne do porównania, gdyż linia miedzi 2766,4 ma odcień szary i rozpływa się ku brzegom.

W następnej tablicy zestawione są zawartości krzemu oznaczone spektrograficznie z poprzedniej tablicy i drogą czysto chemiczną (wagowo).

Stopy nr.:	*1*	*2*	*3*	*4*	*5*
% *Si* ozn. spektrog.	0,4	0,56	0,50	0,50	0,63
% *Si* ozn. wagowo	0,38	0,52	0,48	0,56	0,62

Dla stopów 3, 4 i 5 wybrano średnie zawartości krzemu, odpowiadające dwom sąsiednim parom homologicznym. Różnice między rezultatami otrzymanemi spektrograficznie i wagowo nie przekraczają 10%.

Oznaczanie *Fe*

Pary homolog.	Jedn. inten. przy % zaw.	Numery stopów *1*	*2*	*3*	*4*	*5*
Fe 2755,7 *Cu* 2766,4	0,2%	>0,2	>0,2	≥0,2	>0,2	≥0,2
Fe 2739,5 *Cu* 2766,4	0,24%	=0,24	=0,24	=0,24	=0,24	=0,24
Fe 2585,8 *Cu* 2766,4	0,34%	*≤0,34	<0,34	<0,34	≤0,34	≤0,34
Fe 2755,7 *Cu* 2492,1	0,46%	<0,46	<0,46	<0,46	<0,46	<0,46
Fe 2613,8 *Cu* 2766,4	0,6%	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6

Zestawienie wyników otrzymanych spektrograficznie i wagowo:

Stopy nr.:	*1*	*2*	*3*	*4*	*5*
% *Fe* spektrog.	0,24	0,24	0,22	0,34	0,24
% *Fe* wagowo	0,22	0,25	0,19	0,30	0,22

Oznaczanie *Mn*

Pary homolog.	Jedn. inten. przy % zaw.	Numery stopów *1*	*2*	*3*	*4*	*5*
Mu 2610,2 *Cu* 2766,4	0,3%	>0,3	>0,3	>0,3	>0,3	>0,3
Mn 2933,1 *Cu* 2824,4	0,55%	≤0,55	*≥0,55	>0,55	>0,55	>0,55
Mn 2889,5 *Cu* 2489,6	0,7%	<0,7	≤0,7	<0,7	=0,7	>0,7
Mn 2889,5 *Cn* 2824,4	0,8%	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	*≥0,8

Zestawienie wyników otrzymanych spektograficznie i wagowo:

Stopy nr.:	*1*	*2*	*3*	*4*	*5*
% *Mn* spektrog.	0,55	0,62	0,43	0,70	0,80
% *Mn* wagowo	0,50	0,58	0,48	0,64	0,87

Dla stopów *2* i *3* wybrano średnie zawartości manganu odpowiadające dwom sąsiednim parom homologicznym.

Oznaczanie *Cu*

Pary homolog.	Jedn. inten. przy % zaw.	Numery stopów *1*	*2*	*3*	*4*	*5*
Cu 2824,4 *Cu* 2722,0	3,6%	≥3,6	≥3,6	=3,6	≦3,6	≤3,6
Cu 2961,2 *Cu* 2722,0	4,0%	=4,0	=4,0	<4,0	<4,0	=4,0
Cu 2824,4 *Cu* 2766,4	4,8%	<4,8	<4,8	<4,8	<4,8	<4,8

Zestawienie wyników dla miedzi:

Stopy nr.:	*1*	*2*	*3*	*4*	*5*
% *Cu* spektrog.	4,0	4,0	3,6	3,6	4,0
% *Cu* wagowo	4,0	1,8	3,5	3,8	4,3

Oznaczenie magnezu okazało się niemożliwe, gdyż linje podanych par homologicznych ze względu na zbyt małą dyspersję spektrografu zlewły się ze sobą, uniemożliwiając porównanie ich intensywności.

Opisana metoda daje dokładność do 10% przy oznaczaniu krzemu, żelaza, manganu i miedzi. Dużą jej zaletą jest to, że przy analizach seryjnych na podstawie szeregu zdjęć na jednej kliszy daje możność otrzymania wyników w krótkim czasie odrazu dla kilku badanych stopów duraluminiowych.

Streszczenie.

Omówiono częściej stosowane sposoby postępowania przy wykonaniu oznaczeń ilościowych metodą widmową.

Porównano dla pięciu próbek duraluminium wyniki analiz, wykonanych metodą widmową i chemiczną.

ZUSAMMENFASSUNG.

Die Spektranalyse von Duralumin.

Es werden die häufiger verwendeten quantitativen Verfahren der Spektralanalyse besprochen, und die Resultate von an fünf Duraluminproben auf spektralem und chemischem Wege ausgeführten Analysen verglichen.

Sposób oznaczania azotu w azotniaku, granulowanym z dodatkiem azotanu

Le dosage de l'azote dans la cyanamide de chaux granuleé avec addition de nitrates

Dr. JAN WIERCIŃSKI

Laboratorium Badawcze Zjednoczonych Fabryk Związków Azotowych w Mościcach i w Chorzowie

Nadeszło 29 października 1936

Metoda oznaczania azotu w mieszaninie azotniaku z azotanem, podana przez W. Gittla[1]), daje z reguły wyniki za niskie. Metoda ta polega na redukcji jonu NO_3' za pomocą jonu Sn'' w roztworze kwaśnym od HCl. Intensywniej przebiega redukcja jonów NO_3' za pomocą jonów $Cr^{\cdot\cdot}$, przy czym NO_3' daje się bezpośrednio zredukować do NH_2OH[2]).

Zarówno przechowywanie roztworów soli chromowych, jak i manipulowanie nimi jest dość kłopotliwe ze względu na szybkie utlenianie się ich tlenem powietrza. Zamiast stosowania do redukcji bezpośrednio soli chromowych można użyć zatem soli chromowych z dodatkiem silnego środka redukcyjnego. W wyniku doświadczeń, poprowadzonych w tym kierunku znaleziono poniższy sposób oznaczania azotu w azotniaku granulowanym z saletrą:

1 *g* badanej substancji (o ile nie zawiera więcej niż 25% NO_3'—gdyż w przeciwnym wypadku trzeba odważyć badanej substancji odpowiednio mniej), wprowadza się do kolby Kjeldahla o pojemności 300 cm^3, po czym 50 cm^3 roztworu, zawierającego 140 *g* $Cr_2(SO_4)_3$ i 120 *g* H_2SO_4 w litrze. Po 20 do 30 *min* mieszania wprowadza się do kolby 5 *g* pyłu cynkowego i po zamieszaniu po 20 *min* zagotowuje się ciecz w kolbie. W końcu dodaje się 25 cm^3 stężonego H_2SO_4 i postępuje dalej według normalnej metody oznaczania azotu w azotniaku. Błąd oznaczania nie jest większy od ± 0,1%. Np. w próbce składającej się z 1 *g* azotniaku zawierającego 23,37% N i z 0,5 *g* KNO_3 znaleziono 20,18% N zamiast teoretycznych 20,13%.

ZUSAMMENFASSUNG.

Bestimmung des Stickstoffs in unter Zusatz von Nitrat granuliertem Kalkstickstoff.

Es wurde folgende Bestimmungsmethode ausgearbeitet: 1 *g* einer Substanz, welche Kalkstickstoff und Nitrat enthält, und in welcher der NO_3 - Gehalt kleiner als 25% ist bei (höherem Gehalt muss entsprechend weniger Substanz eingewogen werden), wird in einem 300 cm^3 fassenden Kjeldahlkolben mit 50 cm^3 einer Lösung übergossen, die 140 g $Cr_2(SO_4)_3$ und 120 *g* H_2SO_4 im Liter enthält, und 20÷30 Minuten gemischt. Darauf werden 5 *g* Zinkpulver zugegeben, der Kolbeninhalt durchgemischt und nach 20 Minuten aufgekocht. Schliesslich werden noch 25 cm^3 konzentrierter H_2SO_4 zugegeben, worauf weiter nach der gewohnten Methode der Bestimmung von Stickstoff im Kalkstickstoff verfahren wird. Die Fehlergrenzen sind ± 0,1%. In einer Probe von 1 g Kalkstickstoff und 0,5 g KNO_3 wurde z. B. 20,18% Stickstoff, statt 20,13% nach der Theorie, gefunden.

[1]) W. Gittel, Z. anal. Chem. **93**, 331, (1933).
[2]) Wierciński, Przemysł Chem. **17**, 57, (1933).

Oznaczanie ciężarów właściwych wieloskładnikowych stopów aluminiowych w stanie płynnym

La détermination de la densité à l'état liquide des alliages d'aluminium composés de plusieurs constituants

L. WASILEWSKI, J. Z. ZĄLESKI, A. KOTOWICZ, ST. KRAJEWSKI

Chemiczny Instytut Badawczy — Dział Przemysłu Nieorganicznego

Komunikat 83

Nadeszło 16 czerwca 1936

Z pośród wielu czynników fizycznych, warunkujących prawidłowy przebieg elektrolitycznej rafinacji aluminium według metod Hoopesa i Frary, względnie *Compagnie de Produits Chimiques et Électrométalurgiques d'Alais Froges et Camargue*, należy przede wszystkim wymienić:

1) utrzymanie czynnej zawartości elektrolizera w stanie płynnym, co przy określonych jej składnikach decyduje o temperaturze pracy, oraz

2) dostateczną różnicę ciężarów właściwych trzech stopionych kolejno na sobie leżących warstw, a mianowicie (licząc od góry): aluminium rafinowanego, elektrolitu[1]) i stopu anodowego[2]).

Elektrolit, stosowany w omawianych metodach rafinacji, powinien mieć tak dobrany

[1]) mieszanina soli: najczęściej aluminium, baru i sodu.
[2]) tj. materjału przeznaczonego do rafinacji.

skład, by jego ciężar właściwy był odpowiednio wyższy od pływającego na nim aluminium rafinowanego, a zarazem temperatura topnienia możliwie niska.

W praktyce, jak przy każdej elektrolizie stopionych soli, stosuje się i tu temperaturę pracy odpowiednio wyższą od temperatury krzepnięcia, a to by uzyskać lekkopłynność czynnej zawartości elektrolizera, lepsze przewodnictwo właściwego elektrolitu, itd. Z tych względów temperatura pracy przy metodzie Hoopesa waha się około $900^0 \div 1000^0$, średnio 950^0. Temperatura ta określa c. wł. aluminium rafinowanego znajdującego się w elektrolizerze, a w następstwie, w zależności od przyjętej koniecznej różnicy ciężarów właściwych płynnych warstw sąsiadujących, ciężar właściwy dolnej warstwy stopu anodowego. Ze względu na wydajność samego procesu rafinacji, pożądana jest możliwie jak największa procentowa zawartość aluminium w stopie przygotowanym do rafinacji. Maksymalna zawartość aluminium w świeżym stopie anodowym jest ograniczona jego ciężarem właściwym, którego wartość nie może zejść poniżej wielkości warunkującej spokojny przebieg procesu.

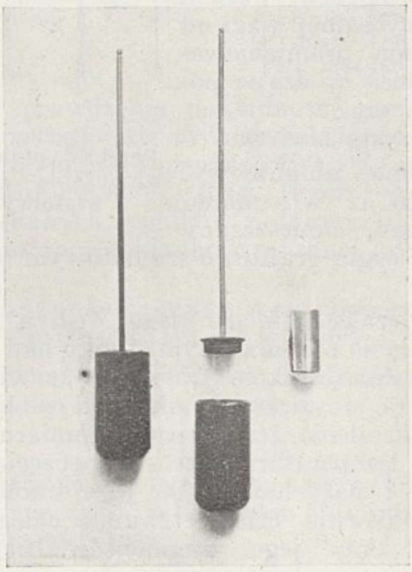
Biorąc pod uwagę powyższe wywody, oraz skład chemiczny łomu aluminiowego, przeznaczonego do rafinacji i to, że stop anodowy musi pozostać płynny także i po wyczerpaniu z niego aluminium (aby można go było odpuścić z elektrolizera), wykonano szereg stopów aluminiowych, o różnej zawartości *Al* i mniej więcej stałym składzie pozostałości poza *Al*, z których, na podstawie pomiaru c. wł. w stanie ciekłym, miano wybrać najodpowiedniejszy, czyniący zadość wszystkim wyżej wymienionym warunkom.

Z pośród istniejących metod pomiaru ciężaru właściwego, jako najodpowiedniejszą dla tak wysokiej temperatury, zastosowano wagę Mohra. Jak wiadomo, pomiar ciężaru właściwego ciał ciekłych przy pomocy wagi Mohra, polega na określeniu pozornego ubyttku na wadze pływaka o znanej objętości, zanurzonego do cieczy, której ciężar właściwy chcemy oznaczyć. Normalnie dla większości oznaczeń w temperaturze pokojowej stosuje się pływaki szklane, które doskonale spełniają swoje zadanie. Przechodząc do określania ciężaru właściwego metali w stanie płynnym, a zwłaszcza ich stopów, należy zwrócić się do innych materiałów dla sporządzenia pływaka, przy czym o wyborze decydować będą czynniki takie, jak ciężar właściwy badanego metalu czy stopu, temperatura pomiaru, oraz odporność materiału pływaka na działanie badanego środowiska.

Ciężar właściwy pływaka powinien być większy od ciężaru właściwego badanego płynnego środowiska; temperatura topnienia materiału pływaka winna być dostatecznie wyższa od temperatury pomiaru; materiał pływaka nie powinien ulegać niszczącemu działaniu środowiska, np. pękać, rozpuszczać się itd.

Ponieważ w skład stopu, którego ciężar właściwy w stanie płynnym miano oznaczać, wchodziły *Al*, *Cu*, *Si*, *Mg*, *Ni* i *Fe*, ze względu na wzajemną rozpuszczalność, pływaki metalowe okazały się zupełnie nieodpowiednie do tego celu. Z innych materjałów, jako jedyny dostępny, dający się stosunkowo dobrze obrabiać, a zarazem odpowiadający wyżej wymienionym warunkom, uznano za najwłaściwszy węgiel elektrodowy. Dzięki odpowiedniej konstrukcji pływaka, można było, mimo względnie niskiego ciężaru właściwego węgla elektrodowego (ok. 1,6), wykonać pomiary cieczy o c. wł. powyżej 3.

Po całym szeregu konstrukcji przejściowych w ostatecznej swej postaci pływak, użyty do omawianych pomiarów ciężarów właściwych, składał się z następujących części: 1) pływaka właściwego, 2) ciężarka niklowego, 3) pręcika węglowego (ryciny 1 i 2).



Rycina 1.
Pływak do oznaczania ciężarów właściwych.

Pływak właściwy z węgla elektrodowego wykonany był w postaci naczyńka cylindrycznego, zamykanego od góry gwintowanym, szczelnie dopasowanym korkiem. Dla zwiększenia ciężaru właściwego pływaka do naczyńka wkładano ciężarek niklowy. Z powodu dosyć dużej różnicy współczynników rozszerzalności niklu i węgla elektrodowego, wymiary ciężarka były odpowiednio mniejsze od wymiarów naczyńka. Pręcik węglowy zakładano do wgłębienia w korku pływaka przez zwykłe wciśnięcie.

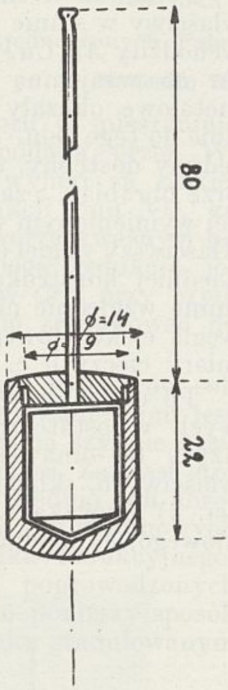
Wymiary pływaka były następujące: objętość około 4,2 *cm*³, średnica zewnętrzna około 14 *mm*, średnica wewnętrzna około 9 *mm*, wysokość około 22 *mm*. Średnica pręcika węglowego około 1,5 *mm*, długość około 80 *mm*. Ciężar właściwy pływaka wynosił około 4.

Całość instalacji do pomiaru składała się z następujących aparatów (rycina 3):

1) pieca kryptolowego z transformatorem o kilku przekładniach, pozwalających regulować napięcie na końcówkach pieca, a zatem i temperaturę pomiaru.

2) stolika przesuwalnego w kierunku pionowym przy pomocy odpowiedniego mechanizmu, zmontowanego na dużym stole o czterech nogach, celem ochrony samej wagi od działania promieniowania pieca w czasie pomiaru, oraz

3) wagi Mohra.



Rycina 2.
Przekrój pływaka do oznaczania ciężarów właściwych.

Stop aluminiowy, którego c. wł. miano oznaczyć, umieszczany był w tyglu grafitowo-szamotowym w rurze pieca.

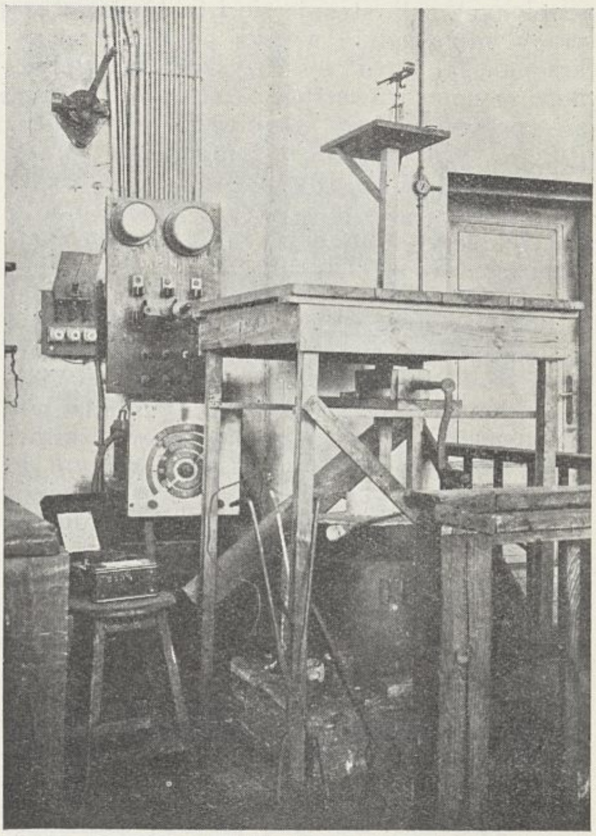
W czasie pomiaru waga Mohra znajdowała się na przesuwalnym stoliku nad tyglem na wysokości około 1,5 *m*. Do zawieszenia pływaka stosowano cienki drut platynowy. Dla określenia temperatury pomiaru oznaczano temperaturę przed rozpoczęciem pomiaru i natychmiast po jego ukończeniu; na podstawie czasu trwania całego pomiaru oraz jego fragmentów, określano przez interpolację temperaturę w chwili zrównoważenia ramion wagi. Do oznaczenia temperatury stosowano termoparę *chromel—alumel* i miliwoltomierz firmy Hartmann—Braun.

Dla oznaczenia ciężaru właściwego płynnego stopu należało wykonać cały cykl pomiarów w następującej kolejności:

1) Zrównoważenie pływaka węglowego w powietrzu.

Czynność tę wykonywano zdala od pieca. Waga Mohra umieszczana była wraz z zawieszonym na 1,5-metrowym drucie pływakiem w tych samych warunkach, jak w czasie pomiaru w piecu.

Pływak zawieszano na dłuższem ramieniu wagi i równoważono wagę przy pomocy odpowiednich ciężarków. Wagę poziomowano przy pomocy libelli.


Rycina 3.
Urządzenie do oznaczania ciężarów właściwych w wysokich temperaturach.

2) Zrównoważenie pływaka w stopie, którego ciężar właściwy miano oznaczyć.

Po ustawieniu stołu nad piecem w ten sposób, by otwór w ruchomej płycie stolika znajdował się w pionie nad środkiem tygla, zawierającego płynny stop, umieszczano wagę Mohra i poziomowano ją. Z kolei zawieszano na 1,5-metrowym drucie platynowym pływak węglowy. Po ustaleniu się temperatury i oczyszczeniu powierzchni płynnego metalu od tlenków opuszczano przy pomocy wyżej wzmiankowanego mechanizmu płytę stolika z ustawioną na niej wagą Mohra, wprowadzając w ten sposób zawieszony pływak węglowy pod powierzchnię stopu. Dla zapewnienia sobie całkowitego zanurzenia pływaka w czasie wahań wagi, opuszczano go pod powierzchnię stopu na głębokość 10÷20 *mm*. Po zrównoważeniu wagi wyjmowano ciężarek ze stopu i określano temperaturę końca pomiaru. Z wysokości skrzepniętego

metalu na powierzchni pręcika węglowego określano głębokość jego zanurzenia w stopie.

3) Oznaczenie objętości pływaka.

Dla określenia objętości pływaka oznaczano pozorną stratę na wadze przez zanurzenie go do wody po uprzedniem oczyszczeniu od cienkiej warstewki zakrzepniętego metalu Tym razem pływak zawieszano na cienkim druciku miedzianym długości około 70 *cm*. Dla uniemożliwienia nasiąkania wody w węglowy materiał pływaka, pokrywano go przed pomiarem bardzo cienką warstewką kolodium. Przed zanurzeniem do wody równoważono pływak w powietrzu. Różnica obciążeń na wadze Mohra, potrzebnych dla zrównoważenia pływaka w powietrzu i w wodzie, daje wagę wypchniętej wody. Po wprowadzeniu poprawki na ciężar właściwy wody w temperaturze pomiaru, otrzymuje się objętość pływaka w temperaturze wody. Po wykonaniu oznaczenia objętości usuwano warstwę kolodium z pływaka przez wyżarzenie go pod kilkucentymetrową warstwą drobnoziarnistego węgla.

Ciężar właściwy stopu.

Różnica obciążeń potrzebnych do zrównoważenia pływaka, w stopie i powietrzu, określa ciężar stopu w objętości pływaka. Ciężar właściwy stopu d oblicza się ze wzoru:

$$d = \frac{g\,(S - P_1)}{(W - P_2)\,(1 + 3\,\alpha\,t)},$$

gdzie: S=obciążenie potrzebne dla zrównoważenia pływaka w stopie; P_1=obciążenie potrzebne dla zrównoważenia w powietrzu pływaka, zawieszonego na długim drucie platynowym; W=obciążenie potrzebne dla zrównoważenia pływaka w wodzie; P_2=obciążenie potrzebne do zrównoważenia w powietrzu pływaka, zawieszonego na 70 *mm* druciku miedzianym; α=współczynnik rozszerzalności linjowej węgla elektrodowego; t=różnica temperatur stopu badanego i wody, w której oznaczono objętość pływaka; g=gęstość wody w temperaturze oznaczenia objętości pływaka.

Obciążenie potrzebne do zrównoważenia pływaka w czasie pomiarów uzyskiwano przez stosowanie odpowiednich ciężarków zawieszanych na kalibrowanym ramieniu wagi Mohra. Wielkość obciążenia określano przez sumowanie iloczynów wagi poszczególnego ciężarka przez długość ramienia zawieszenia.

Z poniżej podanej tabliczki współczynników rozszerzalności liniowej węgla elektrodowego przyjęto dla omawianych pomiarów wielkość podaną pod p. 2 ze względu na to, że pływak był wykonany z elektrody, której charakter był najbardziej zbliżony do rodzaju wymienionego pod tym punktem.

L. p.	Rodzaj elektrody	Badacz	α	Dla temperatur	Literatura	Uwagi
1	Węglowa	—	$.0_5371$	0—700°	K. Arndt. *Die Künstlichen Kohlen* Berlin 1932 str. 124	Z przeliczenia podanego przez *Siemens Plania* od 0° do 700° przyrost wynosi 0,26%
2	Węglowa	Sieglerschmidt	$.0_5530$	0—250°	Landolt-Börnstein *Phys. Chem. Tab.*, Berlin 1923 str. 1218	Wyroby *Le Carbone* we Frankfurcie nad Menem.
3	Grafitowa	Hidnert i Sweeney	$.0_527$ $.0_537$	20—600° 20—600°	Landolt-Börnstein tamże Berlin 1931 str. 1151	Dla przekroju podłużnego. Dla przekroju poprzecznego.

Dla sprawdzenia dokładności pomiarów wykonano najpierw oznaczenie ciężaru właściwego aluminium czystego (99,5%) w dwu temperaturach 850° i 810°. Przez porównanie uzyskanych wyników z danymi z literatury ustalono dokładność obranej metody.

I. Oznaczenie ciężaru właściwego aluminjum 99,5%w 850°.

1. Obciążenie równoważące pływak z drutem platynowym w powietrzu:

$$P_1 = 1{,}1522\ g$$

2. Obciążenie równoważące pływak z drutem platynowym w ciekłym aluminium w temperaturze 850°:

$$S = 11{,}0559\ g$$

3. Obciążenie równoważące w powietrzu pływak (pokryty warstwą kolodium) z drutem miedzianym:

$$P_2 = 0{,}7763\ g,$$

4. Obciążenie równoważące pływak jak pod punktem 3, ale zanurzony do wody w t= 14° (g = 0,999271):

$$W = 4{,}9748\ g,$$

Stąd ciężar właściwy aluminium w 850°:

$$d_{Al\,850} = \frac{g\,(S - P_1)}{(W - P_2)\,(1 + 3\,\alpha\,t)} =$$

$$= \frac{0{,}999\,271\ (11{,}0559 - 1{,}1522)}{(4{,}9748 - 0{,}7763)\ [1 + 0{,}000003 \cdot (850 - 14)]} = 2{,}339$$

II Oznaczenie ciężaru właściwego aluminium 99,5% w 810°

1. Obciążenie równoważące pływak z drutem platynowym w powietrzu:

$$P_1 = 0{,}6112\ g,$$

2. Obciążenie równoważące pływak z drutem platynowym w ciekłym aluminium w temperaturze 810°:

$$S = 10{,}1605\ g,$$

3. Obciążenie równoważące w powietrzu pływak (pokryty warstwą kolodium) z drutem miedzianym:

$$P_2 = 0{,}0852\ g,$$

4. Obciążenie równoważące pływak jak pod punktem 3, ale zanurzony do wody w $t = 14^0$ ($g = 0{,}999271$):

$$W = 4{,}0580\ g,$$

Stąd ciężar właściwy aluminium w 810°:

$$d_{Al\,810^0} = \frac{g\,(S - P_1)}{(W - P_2)\cdot(1 + 3\,\alpha\,t)} =$$

$$= \frac{0{,}999271\,(10{,}1605 - 0{,}6112)}{(4{,}0580 - 0{,}0852)\,[1 + 0{,}000003\,(810 - 14)\,3]} = 2{,}335$$

III Oznaczenie dokładności wykonanych pomiarów.

Dokładność określono przez porównanie uzyskanych wyników z odpowiednimi danymi z literatury.

Poniższa tabliczka podaje wyniki oznaczenia ciężarów właściwych aluminium ciekłego przy użyciu pływaka węglowego z wynikami uzyskanymi przez Edwardsa i Moormana[3]).

Materjał	Temperatura pomiaru w °	C. wł. oznaczony		Różnica wyrażona w %
		przez Edwardsa i Moormana	w Chem. Inst. Bad.	
Alumin. 99,5	810	2,340[4])	2,335	—0,21
„	850	2,330	2,339	+0,39

Jak widać, różnica nie przekracza 0,4%. Większą dokładność można uzyskać przez zwiększenie objętości i ciężaru właściwego, stosowanego do pomiarów pływaka węglowego.

[3]) Chem. & Met. Eng. **24** 61 (1921).

[4]) Interpolowane.

IV. Oznaczenie ciężaru właściwego sześcioskładnikowego stopu aluminiowego w 890°.

W skład stopu, którego ciężar właściwy miano oznaczyć, wchodziły następujące pierwiastki: *Al, Cu, Si, Fe, Mg, Ni.*

1. Obciążenie równoważące pływak z drutem platynowym w powietrzu:

$$P_1 = 1{,}1522\ g,$$

2. Obciążenie równoważące pływak z drutem platynowym w ciekłym stopie o temperaturze 890°:

$$S = 14{,}9607\ g,$$

3. Obciążenie równoważące w powietrzu pływak (pokryty warstwą kolodium) z drutem miedzianym:

$$P_2 = 0{,}7763\ g,$$

4. Obciążenie równoważące pływak jak pod punktem 3, ale zanurzony do wody w $t = 14^0$ ($g = 0{,}999271$):

$$W = 4{,}9748\ g,$$

Stąd ciężar właściwy stopu w 890°:

$$d = \frac{g\,(S - P_1)}{(W - P_2)\,(1 + 3\,\alpha\,t)} =$$

$$= \frac{0{,}999271\,(14{,}9607 - 1{,}1522)}{(4{,}9748 - 0{,}7763)\,[1 + 0{,}000003(890 - 14)3]} =$$

$$= 3{,}261.$$

Streszczenie.

Wykonano oznaczenia ciężaru właściwego wieloskładnikowego stopu aluminiowego w stanie płynnym przy użyciu wagi Mohra i pływaka metalowego w odpowiednio skonstruowanej osłonie z węgla elektrodowego. Zarazem sprawdzono dokładność pomiarów przez porównanie wyników dla czystego aluminium, przyczem odchylenia od rezultatów, uzyskanych przez innych badaczy, nie przekraczały 0,4%.

ZUSAMMENFASSUNG.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Aluminiumlegierungen mit vielen Komponenten im flüssigen Zustande.

Die Bestimmungen wurden mit der Mohr'schen Waage unter Benutzung eines Schwimmers aus Elektrodenkohle ausgeführt. Die Genauigkeit der Messung wurde geprüft indem nach demselben Verfahren das spezifische Gewicht des flüssigen, reinen *Al* bestimmt und die Ergebnisse mit denen anderer Forscher verglichen wurden. Die Abweichungen überschreiten nicht 0,4%.

Przyczynek do badań nad odwadnianiem surówki drożdżowej metodą azeotropową

Contribution a l'étude de la déhydratation par la méthode azéotropique de l'acool brut provenant des moûts de levure.

S. BĄKOWSKI i E. TRZESZCZANOWICZ

Chemiczny Instytut Badawczy — Oddział Spirytusowy

Komunikat 84

Nadeszło 22 października 1936

Niektóre gatunki spirytusu, mianowicie tzw. pośledne gatunki i surówka drożdżowa, ze względu na bardzo znaczną zawartość w nich aldehydu octowego i innych zanieczyszczeń, nie znajdowały dotychczas zastosowania i stanowiły poniekąd produkt odpadkowy. Wyłoniło się przeto zagadnienie możliwości przeróbki ich na spirytus odwodniony. Wstępne badania nad odwadnianiem spirytusu o znacznej zawartości aldehydu octowego zostały opisane w jednej z poprzednich publikacji[1]), przy czym ustalono optymalny skład mieszanki odwadniającej benzen—benzyna oraz warunki prowadzenia procesu odwadniania. Celem niniejszej pracy było zbadanie podziału poszczególnych zanieczyszczeń, zawartych w surówce drożdżowej, pomiędzy cztery zasadnicze frakcje, otrzymywane podczas destylacji systemem okresowym w toku procesu odwadniania mianowicie: przedgon, czyli tak zwane „lekkie frakcje",—azeotrop woda-alkohol-mieszanka odwadniająca,—spirytus odwodniony i—niedogon (oleje fuzlowe).

Odpowiadało to czterem zasadniczym frakcjom, otrzymywanym podczas destylacji ciągłej na skalę fabryczną. Każdą z poszczególnych frakcji poddano następnie analizie, oznaczając w niej zawartość aldehydu, kwasów organicznych, esterów i amin.

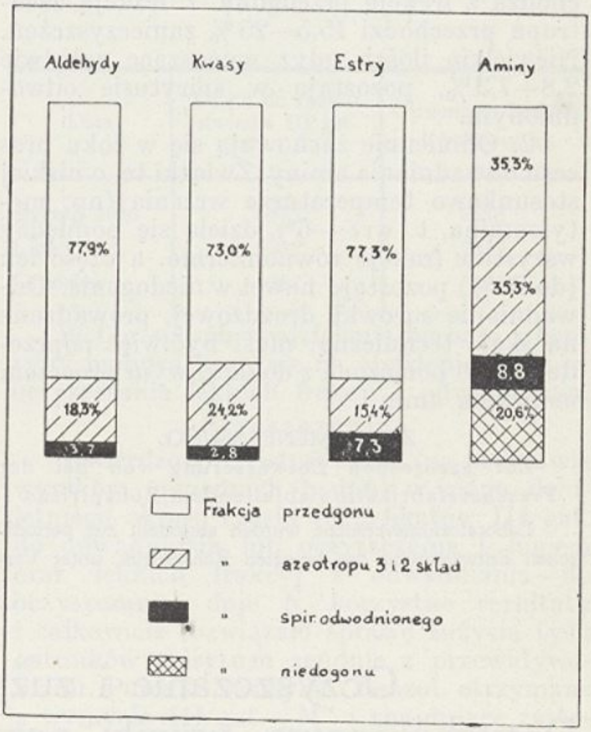
Do prób laboratoryjnych użyto surówki drożdżowej o następującej zawartości poszczególnych zanieczyszczeń (tablica 1):

TABLICA 1.

	g/l surówki mocy 92,58⁰
Aldehydów (jako CH_3CHO)	7,46
Kwasów organicznych (jako CH_3COH) .	0,221
Alkoholu metylowego	0,36
Estrów (jako $CH_3COOC_2H_5$)	0,422
Amin (jako CH_3NH_2)	0,0092
Alkoholi wyższych (jako $C_5H_{11}OH$) . .	3,7

[1]) S. Bąkowski, E. Treszczanowicz i J. Dułowski. Przemysł Chem. **20**,195 (1936).

Jako środek odwadniający stosowano mieszaniny 50% obj. benzolu, wrzącego w granicach temp. 78÷80,5⁰ i 50% obj. benzyny frakcyjnej zbieranej w granicach 100÷101⁰.



Rycina 1.

W tablicy 2 oraz na schemacie (rycina 1) przedstawiono podział wagowy i procentowy zanieczyszczeń, zawartych w surówce, pomiędzy poszczególne frakcje otrzymane w toku procesu odwadniania. Ilości procentowe obliczano, przyjmując całkowitą zawartość danego zanieczyszczenia w zebranych frakcjach za 100.

Otrzymany spirytus odwodniony posiadał moc 99,72⁰ obj. Zawartość aldehydu w nim wynosiła 0,4 *g/l* (norma maks. 0,2), zawartość kwasów—0,045 *g/l* (norma maks. 0,03).

Na podstawie przeprowadzonej próby laboratoryjnej odwadniania surówki drożdżowej metodą azeotropową, można wysnuć następujące wnioski:

TABLICA 2.

Nazwa frakcji	Zawartość aldehydów (jako CH_3CHO)		Zawartoś kwasów (jako CH_3COOH)		Zawartość estrów (jako $CH_3COC_2H_5$)		Zawartość amin (jako CH_3NH_2)	
	g	%	g	%	g	%	g	%
Frakcja przedgonu	10,75	77,96	0,546	73,0	1,130	77,30	6,0	33,30
„ azeotropowa	2,53	18,35	0,181	24,2	0,225	15,39	6,0	35,29
„ spiryt. odwodn.	0,51	3,69	0,021	2,8	0,107	7,31	1,5	8,82
„ niedogonu	—	—	—	—	—	—	3,5	20,59
Ogółem:	13,79	100,0	0,748	100,0	1,462	100,0	17,0	100,0

1. Proces odwadniania jest w danym wypadku zarazem procesem oczyszczania spirytusu, gdyż tego rodzaju zanieczyszczenia, jak aldehyd octowy, kwasy i estry, prawie całkowicie, bo w ilości ok. 73÷78%, przechodzą z frakcją przedgonu. Z frakcją azeotropu przechodzi 15,5÷25% zanieczyszczeń. Niewielkie ilości, gdyż wynoszące zaledwie 2,8÷7,3%, pozostają w spirytusie odwodnionym.

2. Odmiennie zachowują się w toku procesu odwadniania aminy. Związki te, o niskiej stosunkowo temperaturze wrzenia (np. metyloamina, t. wrz.—6°), dzielą się pomiędzy wszystkie frakcje równomiernie, a część ich (do 20%) pozostaje nawet w niedogonie. Odwadnianie surówki drożdżowej, prowadzone na skalę techniczną, musi być więc poprzedzone lub połączone z dodatkowym procesem usuwania amin.

ZUSAMMENFASSUNG.

Zur azeotropen Entwässerung von bei der Presshefefabrikation abfallendem Rohspiritus.

Laboratoriumsversuche wurden angestellt zur periodischen Entwässerung des besagten Rohspiritus, unter Verwendung einer wasserentziehenden Mischung aus gleichen Teilen Benzol (K. 78°—80,5°) und Benzin (Fraktion 100°—101°) um zu sehen, wie die einzelnen Verunreinigungen des Hefespiritus sich unter die Grundfraktionen verteilen würden, welche in der kontinuierlichen Destillation beim Entwässerungsverfahren erhalten werden. Die Ergebnisse berechtigen zu folgenden Schlüssen:

Der Entwässerungsprozess ist im vorliegenden Falle zugleich ein Reinigungsprozess, denn es gehen die Verunreinigungen, wie Aldehyde, Säuren und Ester fast gänzlich, nämlich zu ca. 73—78%, mit dem Vorlauf über. Die azeotrope Fraktion nimmt 15,5—25% der Verunreinigungen mit. Nur geringe Mengen (2,8—7,3%) bleiben im wasserfreien Alkohol.

Anders verhalten sich im Laufe des Verfahrens die Amine. Diese verhältnismässig leicht siedenden Verbindungen (Methylamin siedet z. B. bei — 6°) verteilen sich trotzdem ungefähr gleichmässig unter die einzelnen Fraktionen und ein Teil davon (bis 20%) verbleibt sogar im Rücklauf. In der Technik muss also die Entwässerung von Heferohspiritus gleichzeitig mit einer Abtrennung der Amine oder nach einer solchen vorgenommen werden.

Oczyszczanie i zużytkowanie spirytusu VI
Dotychczasowe wyniki oczyszczania rektyfikatów III gat. i lekkich frakcji z odwadniania

Sur l'épuaration et la mise á profit de l'alcool. VI.
Résultats de l'épuration de l'alcool rectifie de III-éme qualité et de fractions légères produites pendant le déhydratation

Dr inż. Leon KOWALCZYK

Dyrekcja Państwowego Monopolu Spirytusowego—Biuro Badań i Norm

Nadeszło 11 maja 1937

W wyniku przeprowadzonych badań, opisanych w artykułach poprzednich, zostało stwierdzone, że najkorzystniejszym zastosowaniem odpadkowych gatunków spirytusu z punktu widzenia technologii, a także interesów P. M. S., jest przeznaczenie:

rektyfikatów III gat. do odwadniania i do oczyszczania (gorszych gatunków) za pomocą ługu i rektyfikacji;

lekkich frakcji z odwadniania — do oczyszczania jak rektyfikaty III gat. (gorsze).

Powyższe rozwiązanie sprawy zużytkowania spirytusów odpadkowych jest realizowane konsekwentnie przez Państwowy Monopol Spirytusowy, czego dowodem mogą być następujące dane statystyczne.

1) Do odwodnienia w r. 1936 zużyto

Rok operacyjny	Wzięto do oczyszczania		Otrzymano							
			III gat. do motorów		frakcja metanolowa		III gat. do motorów		razem	
	gat. spir.	l 100°	l 100°	% nabicia	l 100°	% nabicia	l 100°	% nabicia	l 100°	% nabicia
1935/36	rekt. III gat.	281 348	52 296	10,4	—	—	262 610	93,4	493 006	98,1
	lekkie frakcje	221 396			10 354	2,1	168 944	76,3		
1936/37	rekt. III gat.	103 646	24 904	9,3	—	—	221 996	82,9	262 517	98,0
	lekkie frakcje	164 187			15 617	5,8				
Razem	rekt. III gat.	384 994	77 196	10,0	—	—	652 352	84,7	755 523	98,05
	lekkie frakcje	385 583			25 971	3.4				
		770 577								

przeszło 1700000 l 100° rektyfikatów III gat. (ok. 20% całej produkcji spirytusu odwodnionego).

2) Zużytkowanie rektyfikatów III gat. i lekkich frakcji z odwadniania do oczyszczania za pomocą ługu i rektyfikacji od początku wprowadzenia takiego przerobu do chwili obecnej podane jest w powyższym zestawieniu.

Jak widać zaniki (uwzględniając już i straty wskutek zżywiczenia aldehydów, które w nabiciach stanowiły przeciętnie ok. 1,5%) wynoszą nieco mniej niż 2%.

Do oczyszczania często jest brana mieszanina rektyfikatów III gat. i lekkich frakcji z odwadniania, co nie jest wskazane ze względu na trudność wydzielania frakcji metanolowej. Jeśli chodzi o zawartość aldehydów w gotowym produkcie, to opanowanie techniki przerobu przez rektyfikatorów daje co raz lepsze rezultaty i otrzymany spirytus do denaturacji zawiera znacznie mniej aldehydów od przewidzianej normy (np. 0,06 *g/l* alk.abs.).

Przeprowadzane badania nad frakcją motorową, otrzymaną przy oczyszczaniu lekkich frakcji, wykazały, że przy większej zawartości w niej węglowodorów (benzolu i benzyny) np. powyżej 30%— opłaca się rozwarstwiać ją wodą dla wydzielenia tych węglowodorów, które są zużytkowywane z powrotem przez zakłady odwadniające. Uwodniony spirytus, otrzymany przy takim przerobie III gat. ,,M'', idzie do ponownego przerobienia z ługiem. Dotychczas wydzielono benzolu i benzyny:

Data	Wzięto do rozwarstwienia III gat. ,,M'' l 100°	Otrzymano benzolu i benzyny *kg*
Styczeń 1936	6015	2658
Lipiec ,,	5212	2319
Grudzień ,,	1762	724,5

W ten sposób wydzielanie benzolu i benzyny wpływa znacznie na obniżenie kosztów oczyszczania lekkich frakcji z odwadniania.

Streszczenie.

Stwierdzono, że stosowanie (na podstawie wyników uprzednich badań) w ciągu dwuletniego okresu czasu rektyfikatów III gat. do odwadniania lub oczyszczania t ługiem oraz lekkich frakcyj z odwadniania—do oczyszczania, daje b. korzystne rezultaty i całkowicie rozwiązało sprawę zużycia tych gatunków spirytusu zgodnie z przewidywaniami. Ponadto benzyna i benzol, otrzymane z wymycia III gat. ,,M'' i znajdujące zastosowanie do odwadniania spirytusu—wy-dat nie obniżają koszty procesu oczyszczania lekkich frakcyj.

ZUSAMMENFASSUNG.

Reinigung und Nutzbarmachung von Spiritus VI. Die bisherigen Resultate der Reinigung von Rektifikaten III Sorte und der leichten Fraktionen aus den Anlagen zur Entwässerung von Spiritus.

Es wird die neueste Praxis der Verwaltung des Polnischen Staatlichen Spiritus-Monopols in dieser Beziehung angegeben und die Resultate durch statistische Angaben aus letzter Zeit bekräftigt.

Analiza fotometryczna II. Oznaczenia miedzi w metalach czystych i stali

L'analyse photometrique II. Le dosage du cuivre dans les métaux purs et dans les aciers.

J. PFANHAUSER i J. JACEWICZÓWNA
Chemiczny Instytut Badawczy — Dział Analityczny

Komunikat 85
Nadeszło 22 grudnia 1936

Nowoczesne potrzeby analitycznych badań metali czystych jak aluminium, magnez, cyna, cynk itd. wymagają przede wszystkim opracowania szybkich metod oznaczania zawartych w nich zanieczyszczeń. Między innymi jednym z częstszych oznaczeń jest określenie małych ilości miedzi. Stosowana dotychczas klasyczna metoda elektrolizy miedzi nie okazała się zadowalająca. Podczas oznaczania miedzi np. w aluminium (0,01—0,30% *Cu*) lub cynie (0,02—0,30% *Cu*) itp. naważka produktu wyjściowego musiała być odpowiednio duża ze względu na możliwy błąd w oznaczeniu i dochodziła niekiedy do 50 *g*. Wielkość takiej naważki w znacznym stopniu utrudniała pracę. Poza tym powstawały trudności całkowitego wydzielenia resztek miedzi z elektrolitu, częściowe utlenianie się miedzi oraz niedokładności ważenia bardzo małych ilości wydzielonej miedzi (wynoszących często zaledwie 1 *mg*) na zwykłej wadze analitycznej.

Powyższe trudności zostały częściowo rozwiązane przez Fr. Hernlera i K. Pfeningbergera[1]) na drodze mikro-elektrolitycznego oznaczania miedzi. Metoda ta pozwala oznaczyć 1 *mg*÷50 γ zawartości miedzi.

Jednak przy masowej analizie metoda mikro-elektrolizy *Cu* nie znalazła zastosowania ze względu na konieczność posiadania specjalnego wyposażenia do mikroanalizy.

Z tych więc względów usiłowano opracować taką metodę, któraby, nie wymagając specjalnych zmian w przebiegu normalnej analizy, jednocześnie zużywała minimum czasu. Warunkom tym odpowiada metoda kolorymetrycznego oznaczenia miedzi[2]), która polega na barwnej reakcji związków miedzi z amoniakiem.

Z pośród wielu kolorymetrycznych metod oznaczania miedzi wymienić należy prace, które wykonali:

1) C. Tamay[3]) z zastosowaniem kolorymetru spektralnego Herzfeld-Hoffmana,

2) Otto Kropf[4]) z zastosowaniem kolorymetru Leitza dla zawartości miedzi 2,5÷0,15% (stosuje metodę amoniakalną),

3) V. Cuvelier[5]) z zastosowaniem anionu $(Hg/CNS)_4''$ do kolorymetrycznego oznaczania miedzi wobec cynku. Metoda ta rzekomo pozwala wykryć 0,0001% *Cu*.

4) Hellmut Fischer i Grete Leopoldi[6]) z zastosowaniem kolorymetrycznego oznaczania miedzi za pomocą *dithizonu* (dwufenilotiokarbazonu),

5) C. A. Goethals[7]), który uwzględnia różne sposoby kolorymetrycznego oznaczenia miedzi, polegające na reakcji miedzi z: a) pirydyną, b) żelazicyjankiem potasu, c) dwumetyloglioksymem i d) amoniakiem.

Wreszcie:

6) K. Dietrich i K. Schmitt[8]), którzy podają metodę szybkiego fotometrycznego oznaczenia miedzi w mosiądzach i innych stopach za pomocą fotometru polaryzacyjnego *Leifo* firmy E. Leitz.

W naszych badaniach zastosowano polaryzacyjny fotometr (*polafot*), o którym bliższe szczegóły zostały podane przy metodzie fotometrycznego oznaczania molibdenu w stalach[9]).

Zgodnie z wyżej omówionymi wymaganiami współczesnej analizy wybrano najprostszy odczynnik, a mianowicie amoniak. Postąpiono tak ze względu na to, że w analizie prawie każdego metalu łącznie z miedzią oznaczane bywa i żelazo (fotometrycznie[10])), które właśnie za pomocą amoniaku bywa oddzielane i badane w osadzie, podczas gdy miedź po przejściu do roztworu może być bezpośrednio określona na drodze fotometrycznej.

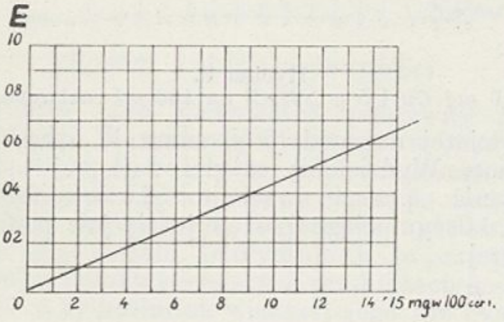
W pierwszym rzędzie przystąpiono do wyboru filtrów. Tablica 1 podaje ekstynkcję (*E*) dla stężeń 5 i 10 *mg Cu* w 100 cm^3 roztworu, zawierającego 5 *g* NH_4Cl i 10 cm^3 25% NH_3 (c. wł. 0,90) przy użyciu kiuwety o długości warstwy 50 *mm* dla różnych filtrów:

TABLICA 1.

Filtr	5 *mg Cu* *E*	10 *mg Cu* *E*
S 57 żółty	0,20	0,405
S 61 oranż	0,239	0,474
S 72 jasno czerwony .	0,15	0,392
S 75 czerwony	0,17	0,21
S 66, 6/3, 5 czerwony .	0,23	0,446
Hg 578 jasno żółty . .	0,22	0,44

1) Mikrochemie **21**, 116. (1936).
2) Berl—Lunge tom II, 2, str. 1200, (1932).
3) Metallkunde **21**, 342, (1929).
4) Chem. Ztg. **57**, 843 (1933).
5) Z. anal. Chem. **99**, 15, (1934).
6) Z. Angew. Chem. **47**, 90 (1934).
7) Z. anal. Chem. **104**, 170, (1936).
8) Z. anal. Chem. **106**, 23, (1936).
9) Przemysł Chem. **20**, 127 (1936).
10) Z. anal. Chem. **104**, 385, (1936).

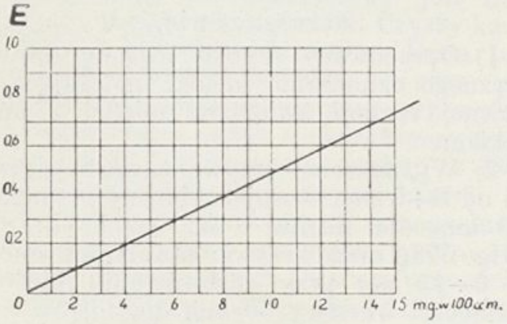
Okazało się, że filtry *S* 72 i S 75 mają zbyt niską ekstynkcję i nie nadają się do powyższych oznaczeń. Filtr S 61 o najwyższej ekstynkcji i stosunkowo dużej czułości i ostrych granicach przejścia okazał się najlepszy do oznaczenia najmniejszych ilości miedzi (od 0÷5 *mg* w 100 *cm*³ roztworu.



Rycina 1.
Krzywa zawartości miedzi od 0÷15 *mg*/100 *ml*; filtr Hg 578, długość warstwy 50 *mm*.

Natomiast filtr Hg 578 z powodzeniem dał się zastosować do oznaczania większych ilości miedzi (do 15 *mg* w 100 *cm*³), gdyż posiada jasne oświetlenie tła. Pozostałe dwa filtry (S 66,6/3,5 i S 57) mogą być również stosowane.

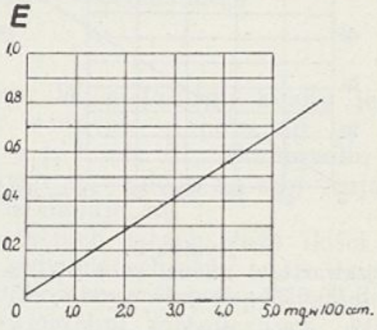
Do wyznaczania krzywych używano jako roztworu wzorcowego miedzi elektrolitycznej



Rycina 2.
Krzywa zawartości miedzi od 0÷15 *mg*/100 *ml*; filtr S 61, długość warstwy 50 *mm*.

o zawartości 99,96% *Cu*, przyjmując tę wartość za 100%. 1 *g* tej miedzi rozpuszczono w ok. 25 cm^3 HNO_3 (c.wł. 1,20) i po odpędzeniu tlenków azotu dopełniono wodą do 1 litra. 1 cm^3 takiego roztworu odpowiadał 1 *mg Cu*.

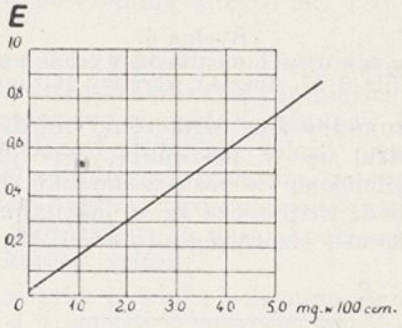
Do kolbek miarowych na 100 cm^3 oprócz jednej, która służyła do wyznaczenia punktu zerowego krzywej (dodawano 1, 2, 3, 4... 15 cm^3 roztworu wzorcowego azotanu miedzi, aby uzyskać skalę próbek o zawartości 1, 2, 3 ... 15 *mg Cu*. Następnie dodawano do każdej z nich po 5 *g* NH_4Cl i 10 cm^3 NH_3 (25%-go) i dopełniano wodą do kreski. Po dokładnym wymieszaniu napełniano płynem kiuwetę o długości 50 *mm* i umieszczano ją w lewym uchwycie polafotu, licząc od obserwatora). Drugą kiuwetę o tej samej długości warstwy napełniano wodą destylowaną i umieszczano ją w prawym uchwycie polafotu (jako kompensację). Dla każdego oznaczenia wykonywano 3÷4 pomiarów, z których brano średni wynik.



Rycina 3.
Krzywa zawartości miedzi od 0÷5,0 *mg*/100 *ml*; filtr Hg 578, długość warstwy 150 *mm*.

Błąd w odczytywaniu (przy nastawianiu na jednakowe oświetlenie obu pól) wynosił dla filtru S 61—około 0,3° P, oraz dla filtru Hg 578 około 0,2° P.

Dla odczytanego na skali stopnia przepuszczalności odnajdywano odpowiadającą mu ekstynkcję, z której wyznaczano na wykresie punkty odpowiadające *mg Cu*. W ten sposób wyznaczono krzywe zawartości miedzi od 0÷15 *mg* dla filtra Hg 578 (rycina 1) i S 61 (rycina 2).



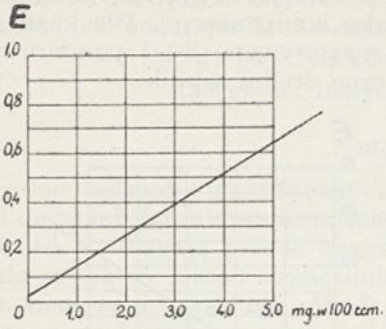
Rycina 4.
Krzywa zawartości mieczi od 5÷5,0 *mg*/100 *ml*; filtr S 61, długość warstwy 150 *mm*.

W celu zwiększenia dokładności oznaczeń dla zawartości miedzi od 0÷5 *mg* postanowiono użyć kiuwety o długości warstwy 150 *mm*. Postępując w sposób analogiczny jak przy wyznaczaniu wyżej wspomnianych krzywych, wykreślono dalsze krzywe dla filtrów Hg 578, S 61, S 66,6/3,5 i S 57 przy użyciu kiuwety na 150 *mm* (rycina 3, 4, 5, 6).

Przeprowadzono następnie badania nad trwałością barwy roztworu miedzi w różnych warunkach[7]):

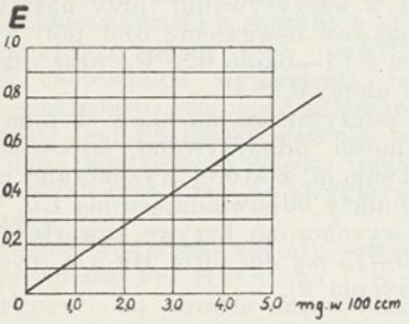
a) dokonując odczytu w różnych czasach (rycina 7),

b) zmieniając ilość dodawanego amoniaku (rycina 8),



Rycina 5.
Krzywa zawartości miedzi od 0÷5,0 *mg*/100 *ml*; filtr S 66,6/3,5; długość warstwy 150 *mm*.

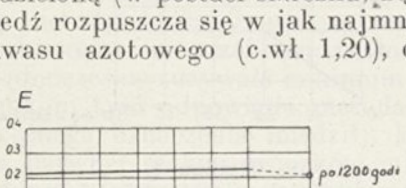
c) zmieniając ilość dodawanego chlorku amonu (rycina 9), przy czym okazało się, że zmienne a) b) c) nie mają większego wpływu na ostatecznywynik.



Rycina 6.
Krzywa zawartości miedzi od 0÷5,0 *mg*/100 *ml*; filtr S 57, długość warstwy 150 *mm*.

Fotometryczne oznaczenie miedzi przeprowadza się w następujący sposób:

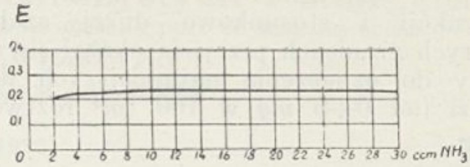
Wydzieloną (w postaci siarczku, bądź innej) miedź rozpuszcza się w jak najmniejszej ilości kwasu azotowego (c.wł. 1,20), dodaje



Rycina 7.
5 *mg* *Cu*, 5 *g* NH_4Cl i 10 *ml* NH_3 na 100 *ml* roztworu.

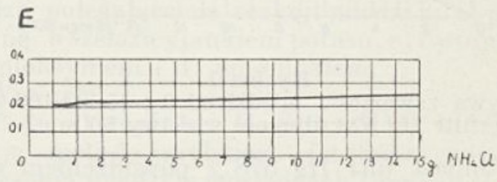
5 *g* chlorku amonu, zobojętnia, a następnie zadaje nadmiarem 10 cm^3 amoniaku (25%), odsącza od ewentualnie wydzielonego żelaza i glinu, przemywa i dopełnia wodą do 100 cm^3. Po wymieszaniu w zwykły sposób fotometruje się. Czas trwania oznaczenia dwu równoległych próbek 6÷10 minut.

Metodę powyższą można z powodzeniem stosować do stali i żeliwa, gdzie zawartość miedzi waha się w granicach 0,03÷0,20%. Poza tym w tym wypadku zastosowanie



Rycina 8.
6 *mg* *Cu* i 5 *g* NH_4Cl na 100 *ml* roztworu.

mniejszej naważki (5 *g*) znacznie upraszcza pracę. Wydzielenie miedzi najlepiej uskutecznić przez strącenie siarkowodorem. W dalszym ciągu postępuje się jak podano wyżej.



Rycina 9.
5 *mg* *Cu* i 10 *ml* NH_3 na 100 *ml* roztworu.

Praktyka laboratoryjna wykazała, że przy naważce 5 *g* materiału wyjściowego daje się oznaczyć 0,01% *Cu*, zaś przy naważce 10 *g*—0,005% *Cu*.

Streszczenie.

1) Opracowano szybką metodę fotometrycznego oznaczania miedzi, polegającą na barwnej reakcji związków miedzi z amoniakiem.

2) Wyznaczono krzywe zawartości miedzi od 0÷5 *mg*, stosując kiuwetę o długości 150 *mm* dla filtrów S 61; S 66,6/3,5; S 57 i Hg 578, oraz krzywe zawartości miedzi od 0÷15 *mg* przy zastosowaniu kiuwety o długości warstwy 50 *mm* dla filtrów S 61 i Hg 578.

3) Metodę tę można stosować przy oznaczaniu miedzi w metalach czystych, jak: glin, magnez, cyna, cynk itp. oraz w stalach i żeliwach.

ZUSAMMENFASSUNG.

Photometrische Analyse. II. Die Bestimmung von Kupfer in Reinmetallen und Stählen.

1) Es wird ein Schnellverfahren zur photometrischen Bestimmung des Kupfers in Stählen und Reinmetallen beschrieben.

2) Es werden für Kupfergehalte von 0÷5 *mg* bei Verwendung der Filter S 61; S 66,6/3,5; S 57 und Hg 578 in einer Küvette von 150 *mm* Schichttiefe die Eichkurven aufgestellt, sowie auch für Kupfergehalte von 0÷15 *mg* bei Verwendung der Filter S 61 und Hg 578 in einer Küvette von 50 *mm*.

Die Eichkurven werden vermittels Musterlösungen von Elektrolytkupfer eingestellt.

3) Das Verfahren ist anwendbar zur Bestimmung des Kupfers in Reinmetallen (Aluminium, Magnesium, Zink, Zinn u.s.w.), sowie in Stahl und Roheisen.

O kadmowaniu

Notes sur le cadmiage

J. Z. ZALESKI

Chemiczny Instytut Badawczy; Dział Przemysłu Nieorganicznego

Nadeszło 16 czerwca 1936

Kadm i jego własności.

Kadm jako pierwiastek pokrewny jest cynkowi. W naturze występuje w niewielkich ilościach, zazwyczaj jako domieszka rud cynkowych. Polska (Górny Śląsk) do niedawna była największym światowym producentem tego metalu. Otrzymuje się go przy produkcji cynku w pierwszych produktach destylacji, a to naskutek większej jego niż cynku lotności. Zależnie od wymaganej czystości powtarza się destylację kilkakrotnie. Zupełnie czysty kadm uzyskuje się przez destylację związków tlenowych kadmu w obecności ciał redukujących je lub też na drodze mokrej, stosując wytrącanie lub wykorzystując różnice rozpuszczalności.

Kadm jest metalem barwy błękitno-białej, topnieje w 321⁰, wre w 770⁰. Jego ciężar właściwy wynosi 8,6; ciężar atomowy 112,41 a twardością zbliżony jest on do ołowiu. Tworzy bezbarwny dwuwartościowy jon $Cd^{\cdot\cdot}$, działający trująco na organizm. Czysty kadm jest łatwiej kowalny od cynku. Duża jego ciągliwość utrudnia obróbkę. Kadm pod względem bierności chemicznej przewyższa cynk, który jako metal o charakterze amfoterycznym tj. skłonny do reakcji z kwasami i z zasadami, ulega łatwiej korozji. Na działanie kwasu siarkowego i solnego kadm jest więcej odporny niż cynk, azotowemu natomiast ulega łatwo. Kwasy organiczne jak winny, octowy, cytrynowy itd. atakują go słabo, podobnie jak i ługi żrące. W amoniaku i cyjanku potasu zwłaszcza wobec tlenu rozpuszcza się łatwo. Odporność kadmu na działanie czynników atmosferycznych jest bardzo duża. Traci wprawdzie z biegiem czasu srebrzysty połysk, naskutek tworzenia się żółtawej powłoki tlenku kadmu, co jednak nie wpływa na zmniejszenie jego trwałości, gdyż powłoka ta chroni dalsze warstwy przed działaniem atmosferycznym. Zapobiegać powstawaniu tej powłoki można przez stosowanie przezroczystych lakierów ochronnych.

Zastosowanie kadmu.

Zarówno kadm metaliczny jak i jego związki znajdują liczne zastosowania. Siarczek kadmu używany jest w malarstwie jako żółta farba, a amalgamat z rtęcią w dentystyce jako szybko twardniejąca masa wypełniająca. W metalurgji znany jest jako składnik cennych stopów np. w metalu Wooda o t. t. ok. 61. Do wyrobu naczyń kuchennych ze względu na swe trujące własności nie nadaje się.

W ostatnich latach duże ilości kadmu zużywa galwanotechnika, a to dzięki jego zaletom jako czynnika zapobiegającego korozji powierzchni metalicznych, której to sprawie ostatnio tak ze strony nauki jak i przemysłu poświęca się coraz więcej uwagi. Kwestja skuteczniejszej ochrony metali przed niszczącym działaniem czynników zewnętrznych, wobec strat przez nie powodowanych, ma zasadnicze znaczenie.

Kadm w galwanotechnice.

Stosowanie kadmu w przemyśle galwanotechnicznym rozpowszechnia się z powodu cennych własności powłoki kadmowej oraz stosunkowo niewielkich jej kosztów. Wzrost zużycia kadmu postępował bardzo szybko i tak np. w Ameryce w 1926 r. do elektrolitycznego powlekania zużyto ok. 120 *t* tego metalu.

Kadm ze względu na swój charakter elektrochemiczny i związane z tym miejsce w szeregu napięciowym metali, stanowi bardzo dobry materjał chroniący żelazo przed korozją. W zetknięciu z żelazem, w wypadku powstania ogniwa, tworzy anodę wysyłającą jony do roztworu, a więc zapobiega w ten sposób korozji żelaza.

Kadm jako powłoka ochronna przed korozją jest trwalszy, a zarazem mechanicznie wytrzymalszy od cynku. Trwałość ta spada w wypadku, gdy powietrze jest zanieczyszczone znacznemi ilościami amoniaku lub cyjanowodoru. Ze względu na swą znaczną ciągliwość i dobre przyleganie do podkładu nie pęka i nie odpryskuje przy zginaniu przedmiotów kadmowanych. Warstwa elektrolitycznie wydzielonego kadmu odznacza się dużą gęstością i drobnoziarnistą strukturą, przewyższając w tym względzie cynk, zwłaszcza wydzielany z kąpieli kwaśnych.

Ujemną cechą przedmiotów kadmowanych jest w pewnych wypadkach to, że mogą być poddawane działaniu temperatury jedynie do ok. 250⁰, a to ze względu na stosunkowo niską temperaturę topliwości kadmu (321⁰). Zaznaczyć również należy, że ze

względu na mniejszy stopień twardości w stosunku do cynku łatwiej od niego ulega ścieraniu.

Kadmowanie bywa czasami stosowane jako namiastka srebrzenia.

Racjonalne jest stosowanie kadmu w wypadkach, gdy idzie tylko o zabezpieczenie powierzchni przed zewnętrznymi czynnikami powodującymi korozję, a więc gdzie dotychczas ma zastosowanie cynk. Jeśli natomiast od warstwy ochronnej wymagana jest odpowiednio duża twardość czy nieścieralność, to kadm, ze względu na swe własności fizyczne, nie potrafi zastąpić niklu czy chromu. Te ostatnie jednakże nie chronią żelaza tak skutecznie przed rdzewieniem, jak kadm.

Kadmowanie przedmiotów o skomplikowanych kształtach nie nastręcza trudności (dobre wgłębne działanie kąpieli), a również masowe krycie drobnych przedmiotów daje się łatwo przeprowadzić w aparatach kielichowych, bębnowych itd.

Warstwa kadmu o grubości 0,003 *mm* (ok. 26 g/m^2) dostatecznie chroni żelazo przed rdzewieniem. Przy kryciu niklem odpowiednie zabezpieczenie daje dopiero warstwa ośmiokrotnie grubsza. W praktyce nie schodzi się zazwyczaj poniżej 0,005 *mm* grubości powłoki kadmowej, co daje pewność skutecznej i trwałej ochrony przed rdzą. Wystarczające krycie osiąga się w ciągu 15÷25 minut.

Kalkulacja kosztów energji elektrycznej znacznie korzystniej wypada dla kadmu aniżeli dla innych metali.

TABLICA 1.

L. p.	Jon	Ciężar atomowy (o=16)	Ciężar równoważnikowy	Ilość osadu wydzielona przez: 1 Coul. = = A sek mg	1 Ah g	Ciężar właściwy pierwiastka
1	$Cd^{\cdot\cdot}$	112,41	56,21	0,5822	2,096	8,6
2	$Zn^{\cdot\cdot}$	65,38	32,69	0,3386	1,219	7,15
3	$Ni^{\cdot\cdot}$	58,69	29,34	0,3039	1,094	8,8
4	$Cr^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$	52,01	8,67	0,8978	0,323	6,8

I tak np. na tablicy 1 widzimy, że 1 *Ah.* wydziela prawie dwa razy tyle kadmu co cynku, a biorąc w dodatku pod uwagę, że w cyjankowej kąpieli kadmowej pracujemy przy znacznie niższym woltażu (ok. 1 V. w stosunku do ok. 3 V), osiągamy w rezultacie znacznie (ok. sześciokrotnie) mniejsze zużycie energji elektrycznej dla warstwy tejsamej grubości. W stosunku do niklu, a jeszcze bardziej do chromu różnica w ilości metalu wydzielanego przez 1 *Ah* jest jeszcze większa, przytem wydajność kąpieli chromowej wynosi w praktyce zaledwie ok. 17%, a woltaż tak dla jednej jak i drugiej jest wyższy od cyjankowej kąpieli kadmowej.

Zużycie prądu spada jeszcze wielokrotnie, jeśli weźmiemy pod uwagę wymaganą grubość warstwy np. dla niklu 0,025 *mm* w stosunku do 0,005 *mm* dla kadmu.

Poniżej podano[1]) przybliżone koszty rzeczowe przy kadmowaniu, cynkowaniu, niklowaniu i chromowaniu 1 m^2.

[1]) Na zasadzie obliczeń inż. A. Webera.

TABLICA 2.

L. p.	Rodzaj postępowania galwanotechnicznego	Grubość powłoki zabezpieczającej przed rdzewieniem w mm	Zużycie anod na 1 m^2 w g	Cena 1 kg anody w zł.	Koszty materjałowe na 1 m^2 w zł.	Napięcie w V	Zużycie energji elektrycznej na 1 m^2 w kWh	Koszty prądowe na 1 m^2 w zł.	Łączny koszt metalu i energji na 1 m^2 w zł.
1	Kadmowanie	0,005	50	19	0,95	1	0,06	0,01	0,96
2	Cynkowanie	0,025	207	1	0,21	3	0,9	0,20	0,41
3	Niklowanie	0,025	250	9	2,25	3	1,2	0,26	2,51
4	Chromowanie na podkładzie niklowym	0,025	240 *Ni* 16,5 CrO_3*)	9 *Ni* 4,20 CrO_3	2,23	3	1,95	0,43	2,66

*) Wobec pasywnych anod potraktowano CrO_3 jako materjał anodowy.

Objaśnienia do tablicy 2. Obliczeń dokonano, przyjmując za podstawę:

1. Zużycie anod o 15% większe od ilości metalu wydzielonego na katodzie; pozycja ta obejmuje straty związane z zużyciem kąpieli i odpadkami anodowymi.
2. 100% wydajności prądu w procesach kadmowania, cynkowania i niklowania, zaś 17% w procesie chromowania.
3. Zużycie energji elektrycznej dwukrotnie większe od pobranego przez wannę; pozycja ta obejmuje straty związane z przetwarzaniem prądu zmiennego na stały, energją pobraną przez opornik, przewody itd.
4. Cenę energji elektrycznej: 0,22 zł. za 1 *kWh*.
5. Czas chromowania: 5 *min* przy gęstości katodowej 15 A/dm^2.
6. Straty związane z zużyciem kąpieli chromowej równe 25% kosztów rozłożonego elektrolitycznie kwasu chromowego.
7. Łączną grubość powłoki niklowej z chromową: 0,025 *mm*.

Kalkulację tę, jak zaznaczono wyżej, należy traktować jako przybliżoną. Np. z wyjątkiem kąpieli chromowej, nie uwzględniono w niej wydajności katodowej, gdyż zbliża się ona do 100%, zależnie od jakości kąpieli i umiejętności obchodzenia się z nią. Również cena prądu i surowca bywa różna. Dla ujęcia kosztów całkowitych należałoby uwzględnić: robociznę, amortyzację itp., które to kwoty są zazwyczaj większe od wydatków, związanych z zużyciem anod, kąpieli i energji elektrycznej. Odnośnie do robocizny, to koszt jej jest mniej więcej jednakowy przy różnych kąpielach, a waha się natomiast bardzo silnie w zależności od wielkości produkcji, jakości przedmiotów galwanizowanych i wymaganej gładkości powierzchni.

Koszty elektrolitu (kąpieli) za 1 litr wahają się około:

Zł. 1,50	dla cyjankowej	kąpieli	kadmowej
„ 0,30	„ kwaśnej	„	cynkowej
„ 0,33	„ „	„	niklowej
„ 3,50	„ —	„	chromowej.

Dla kąpieli kadmowej, cynkowej i niklowej w aparatach bębnowych itp., ze względu na wymaganą większą koncentrację, ceny będą odpowiednio wyższe. To samo dotyczy kąpieli niklowych, tzw. szybkosprawnych, tj. pracujących w podwyższonej temperaturze i przy większym amperażu.

Kąpiele kadmowe.

Elektrolityczne wydzielanie kadmu tak z kąpieli cyjankowych, jak i kwaśnych, znane było oddawna. Stany Zjednoczone Ameryki Północnej były pierwszym krajem, który doceniając zalety tego metalu, wprowadził powyższe metody laboratoryjne do hal fabrycznych.

a) Kąpiele kwaśne. Kwaśne kąpiele kadmowe, oprócz podstawowej soli kadmu, zawierają sole przewodzące tj. zwiększające przewodnictwo kąpieli, oraz substancje wpływające na wgłębne ich działanie (łatwość krycia wnęk na przedmiotach) i drobnokrystaliczną strukturę osadu. Przez zwiększenie przewodnictwa uzyskujemy większą wydajność energetyczną (na skutek mniejszego napięcia przy tym samym amperażu) tj. zużywamy mniej energji elektrycznej dla wydzielenia danej ilości kadmu. Kadm do kąpieli wprowadza się jako siarczan ($CdSO_4$) lub chlorek ($CdCl_2$), które zgodnie z teorją elektrolitycznej dysocjacji rozpadają się w roztworze na jony, a mianowicie kation $Cd^{\cdot\cdot}$ i anjon SO_4'' względnie Cl'. Pod wpływem prądu elektrycznego ma miejsce wędrówka jonów ku elektrodom. Kation posuwa się ku katodzie, gdzie po oddaniu ładunku elektrycznego wydziela się jako metal, a anjon oddawszy swój ładunek elektryczny anodzie łączy się z metalem na chlorek względnie siarczan kadmu. Widzimy więc, że na miejsce kadmu wydzielanego na katodzie wchodzi do kąpieli kadm z anody. Mówimy wówczas, że kąpiel uzupełnia się anodowo[2]). Wielką trudność w praktyce stanowi utrzymanie stałego składu (najlepiej pracującego w określonych warunkach) kąpieli t. j. ilościowego stosunku poszczególnych składników. W grę tu wchodzi wiele czynników, jak rodzaj materjału anodowego, jakość i wielkość powierzchni anod, gęstość prądowa, odpowiedni skład kąpieli itp. Np. w razie zbyt małej zawartości kadmu w kąpieli, zachodzi wydzielanie się większych ilości wodoru przy katodzie.

Podobne zjawisko „gazowania" ma miejsce, gdy gęstość prądu jest zbyt wielka i warstwa kąpieli otaczająca katodę ubożeje w kadm skutkiem niedostatecznie szybkiego dopływu (w stosunku do ilości wydzielającej się) jonów $Cd^{\cdot\cdot}$ z dalszych warstw kąpieli. Przy zbyt dużej gęstości prądu anody nie nadążają również z przechodzeniem do roztworu, następuje wówczas wydzielanie tlenu względnie chloru przy anodzie, a to skutkiem elektrolizy zdysocjowanego kwasu solnego względnie siarkowego. W tym ostatnim przypadku zachodzi przy anodzie reakcja wtórna, a mianowicie SO_4 wydzielony przy anodzie reaguje z wodą dając kwas siarkowy i tlen:

$$2\,SO_4 + 2\,H_2O = 2\,H_2SO_4 + O_2$$

Jeśli anody sporządzono z materjału trudno rozpuszczalnego, to kąpiel ubożeje w kadm, wydajność katodowa jest wtedy większa od anodowej. W tym wypadku należy zwiększyć powierzchnię anod. Jak widzimy z powyższego, na regularną i prawidłową pracę kąpieli wpływa wiele czynników, toteż należy dla każdego typu kąpieli przestrzegać opracowanych dla niej warunków.

Wykładnik wodorowy p_H dla kwaśnych kąpieli kadmowych winien wahać się około 5,2.

b) Kąpiele cyjankowe. Najczęściej używaną jest alkaliczna kąpiel cyjankowa. Uzyskiwane z niej powłoki kadmu są bardziej drobnokrystaliczne, a więc gęstsze, a tym samym wytrzymalsze, oraz trwalej i lepiej chronią przed korozją. Wydzielony z tego rodzaju kąpieli kadm silniej przylega do podkładu. W kąpielach cyjankowych nie ma szkodliwej absorbcji wodoru, po-

---

[2]) W galwanotechnice stosuje się też kąpiele, które nie uzupełniają się anodowo, lecz wymagają zasilania ich w miarę wyczerpywania. Kąpiele tego rodzaju posiadają anody passywne tj. nie przechodzące do roztworu np. kąpiel chromowa z ołowianymi anodami.

wodującej porowatość powłoki. Ta ostatnia niepożądana właściwość wydzielonego z kąpieli alkalicznej kadmu może być spowodowana nadmierną gęstością prądu. Dalszą ważną zaletą kąpieli cyjankowych jest ich dobra wgłębność tj. możliwość uzyskiwania stosunkowo równej powłoki na przedmiotach nawet dość profilowanych. Kadm w tego rodzaju kąpielach występuje pod postacią cyjanku sodowo-kadmowego $Na_2Cd(CN)_4$, względnie potasowo-kadmowego $K_2Cd(CN)_4$.

Związek ten w roztworze wodnym rozpada się na jony:

$$Na_2Cd(CN)_4 \leftrightarrows 2\,Na^{\cdot} + Cd(CN)_4''$$

przyczem anjon $Cd(CN)_4''$ rozpada się w dalszym ciągu w małym stopniu na jony kadmu i cyjanu.

Ten rozpad wtórny, w miarę wydzielania się kadmu na katodzie, dostarcza coraz to świeżych jonów $Cd^{\cdot\cdot}$.

Sprawne działanie kąpieli zależy od jej przewodnictwa, wgłębnego działania, wydajności katodowej i anodowej, gęstości anodowej i katodowej, rodzaju anod itd.

Przewodnictwo kąpieli zwiększa się ze wzrostem zawartości jonów $Cd^{\cdot\cdot}$ i ilości wodorotlenku sodowego.

Wydajność katodowa, tj. ilość faktycznie wydzielonego osadu w stosunku do ilości teoretycznej obliczonej na podstawie zużytej ilości prądu, przekracza przy prawidłowym obchodzeniu się z kąpielą, naogół 95%, przy czym dodatnio wpływa tu mniejsza gęstość katodowa. Ze spadkiem zawartości kadmu w kąpieli albo przy nadmiarze wolnego cyjanku sodowego wydajność maleje. Podobne zjawisko zachodzi przy spadku pożądanej ilości lub przy nadmiarze wodorotlenku sodowego.

Wydajność anodowa winna być równa wydajności katodowej tj. tyle kadmu winno przechodzić z anody do roztworu, ile go się wydziela na katodzie. Wydajność anodowa zależy od stopnia rozpuszczalności anod w cyjanku sodowym, zawartym w kąpieli, oraz od stopnia polaryzacji zależnego znowu od gęstości anodowej. Ze spadkiem gęstości anodowej jak również ze wzrostem zawartości wolnego cyjanku sodowego w kąpieli wydajność wzrasta. Rola wolnego cyjanku sodowego polega na powodowaniu wzrostu korozji i spadku polaryzacji. Oprócz tych czynników należy jeszcze omówić wpływ wodorotlenku sodowego: ze spadkiem jego zawartości, w stosunku do przepisanych dla danej kąpieli granic, wydajność anodowa wzrasta—skutkiem zmniejszenia się polaryzacji. Jeżeli wydajność anodowa różni się od katodowej, to abstrahując od zmienionej koncentracji jonów $Cd^{\cdot\cdot}$ następuje przesunięcie ilościowego składu kąpieli na skutek ubocznych procesów. Tlen np. wydzielający się u anody utlenia cyjanek:

$$2\,NaCN + O_2 = 2\,NaCNO;$$

$(CN)_2$ po oddaniu ładunku elektrycznego anodzie może reagować z $NaOH$:

$$2\,NaOH + (CN)_2 = NaCNO + NaCN + H_2O.$$

U katody natomiast na skutek procesów redukcyjnych powstaje np. kwas mrówkowy w małych ilościach.

Wgłębne działanie kąpieli polepsza się ze wzrostem koncentracji (w określonym przedziale) jonów $Cd^{\cdot\cdot}$.

Gęstość katodowa stosowana w technice waha się od 1 do 3,5 A/dm^2, a przy kąpielach z dodatkiem niklu (patrz niżej) do 8,5 A/dm^2. Przy niższych gęstościach, jak zaznaczono wyżej, uzyskuje się większą wydajność katodową.

Gęstość anodowa winna być niższa, a co najwyżej równa gęstości katodowej. Niższa gęstość wpływa dodatnio na wydajność anodową.

Rodzaj anod tj. ich rozpuszczalność i czystość jak również wielkość powierzchni odgrywa dużą rolę. Zachowanie, w ciągu pracy kąpieli, odpowiedniej koncentracji kadmu zależy od utrzymania na tym samym poziomie wydajności anodowej i katodowej. By uniknąć bezprądowego roztwarzania się anod kadmowych, należy wyjmować je z kąpieli podczas dłuższych przerw.

Na jakość uzyskiwanej powłoki wpływa koncentracja w kąpieli: kadmu, wolnego $NaCN$, wodorotlenku sodowego, siarczanu i węglanu sodu. Koncentracja kadmu w określonych granicach powoduje lepsze i ładniejsze krycie. Odpowiednia ilość wolnego cyjanku sodu sprzyja, na skutek zmniejszonej koncentracji jonów $Cd^{\cdot\cdot}$, wydzielaniu się drobniejszego ziarna powłoki (z większym połyskiem). Zaduża ilość cyjanku powoduje wydzielanie się osadu porowatego (zawierającego dużo wodoru) i mogącego się łuszczyć. Zawartość wolnego $NaCN$ w kąpieli winna odpowiadać około 3,5 mola na mol cyjanku sodowo-kadmowego. Z biegiem czasu ubywa $NaCN$, więc zachodzi konieczność stałego zasilania nim kąpieli. Ubytek ten spowodowany jest: anodowym utlenianiem kąpieli ($2\,NaCN + O_2 = 2\,NaCNO$) oraz przechodzeniem w węglan pod wpływem dwutlenku węgla z powietrza z równoczesnym wydzielaniem się cyjanowodoru czyli kwasu pruskiego: $2\,NaCN + CO_2 + H_2O = Na_2CO_3 + 2\,HCN$. Wyższa temperatura sprzyja tym procesom. W normalnych warunkach pracy małe ilości kwasu pruskiego wydzielające się z kąpieli można wyczuć po zapachu gorzkich migdałów. Anodowe utlenianie $NaCN$ można zmniejszyć przez stosowanie anod łatwo rozpuszczalnych, oraz

odpowiednie zwiększenie ich powierzchni. Spadek zawartości wodorotlenku sodowego (przepisanej dla danej kąpieli) wpływa niekorzystnie na ciągliwość i połysk osadzonej powłoki, a zbyt mała jego ilość powoduje kruchość powłoki. Z biegiem czasu maleje ilość *NaOH* (podobnie jak ilość *NaCN*) na skutek przechodzenia w węglan pod wpływem CO_2 zawartego w powietrzu. Ubytek ten jest stosunkowo niewielki. Absorbcję CO_2 z powietrza można nieco zmniejszyć, o ile na to pozwalają warunki pracy np. przy wannach stojących przez nadanie im odpowiedniego kształtu (większa głębokość w stosunku do szerokości i długości, a przez to mniejsza powierzchnia styku kąpieli z powietrzem). Usunięcie absorbcji CO_2 jest trudne ze względów praktycznych (wanny uszczelnione przed dostępem powietrza). Siarczan sodu spełnia jakby rolę stabilizatora kąpieli, zezwalając na uzyskiwanie jednostajnych wyników w ciągu dłuższego okresu pracy. Nagromadzający się w kąpieli z absorbcji CO_2 węglan sodowy nie wpływa w sposób widoczny ani na jakość osadu ani na warunki prądowe. O ile do zasilania kąpieli nie używa się wody popłuczynowej, to na skutek strat kąpieli przy wyjmowaniu przedmiotów, a w następstwie tego uzupełniania świeżym roztworem ilość węglanu sodu przez długi czas nie osiąga szkodliwej dla kąpieli koncentracji.

Dla uzyskania osadów o większym połysku, gładszych, bardziej ciągliwych i o ładniejszej barwie — stosuje się różne dodatki. Najskuteczniejszym jest dodatek siarczanu niklu, którego wpływ uwidocznia się już przy ilości około 0,1 *g/l*. Oprócz wyżej wymienionych różnic w jakości osadu dodatek niklu wpływa korzystnie na wgłębne działanie kąpieli. Przy ilościach niklu do 0,25 *g/l* nie przechodzi on do osadu katodowego, natomiast przy większej jego zawartości, przy stosowaniu wyższych gęstości prądowych i małem stężeniu ługu sodowego, wydziela się on w bardzo drobnych ilościach wraz z kadmem. Odmiennie pod tym względem zachowuje się miedź, która jako dodatek do kąpieli kadmowej wymaga ciągłego uzupełniania, ponieważ dość obficie wydziela się wraz z kadmem.

Chcąc uzyskać osad, dający się łatwiej polerować oraz lepiej chroniący przed korozją czyli drobniejsze kryształy, a stąd mniejsze pory i większą przyczepność do podkładu, dodaje się do kąpieli związki organicznych ciał zawierających koloidy jak np. oleje sulfonowane, pochodne kwasów sulfonowych, odpadkowe ługi sulfitowe itp.

Jako szkodliwe zanieczyszczenia kąpieli należy tu wymienić: arsen, antymon, ołów i cynę. Najbardziej szkodliwe są pierwsze dwa metale, które powodują wydzielanie się osadu szorstkiego, ciemnego i łatwo miejscami odpadającego. Szkodliwe działanie arsenu widoczne jest już przy ok. 0,005 *g/l*. Obecność ołowiu i cyny w ilości ponad 0,05 *g/l* ma za skutek osad ciemny, grubo krystaliczny, gąbczasty i źle przylegający. Z biegiem pracy ilość ostatnio wymienionych zanieczyszczeń spada, można je też wytrącić przez pozostawienie anod w kąpieli w czasie przerwy w pracy. Obecność niklu niweluje częściowo ujemny wpływ wyżej wymienionych zanieczyszczeń.

Wadliwe działanie kąpieli. Jeśli ilość *NaCN* jest za mała, to anody pokrywają się zasadowymi związkami kadmu przez co wzrasta polaryzacja (z kilku dziesiętnych wolta przy prawidłowym działaniu kąpieli do kilku woltów w zależności od grubości powstałego narostu i stosowanej gęstości anodowej) a zatem i napięcie na wannie, kielichu, bębnie itp. lub też przy utrzymywaniu tegosamego napięcia występuje spadek amperażu.

ZUSAMMENFASSUNG.

Nach einer kurzen Darstellung der Eigenschaften und Verwerdungsgebiete des Kadmiums werden die Bedeutung und die Kosten der Verwendung des Kadmiums im der Galvanotechnik besprochen, des weiteren die Art der gebräulichen Bäder und der Einfluss, welchen physikalische Bedingungen sowie die einzelnen Bestandteile dieser Bäder auf Güte und Haltbarkeit des Kadmiumüberzuges ausüben.

W SPRAWIE NOMENKLATURY, GLIN—ALUMINIUM

Wobec odpowiedzi p. Docenta Dr L. Wasilewskiego (Przemysł Chemiczny **21**.22. 1937) na moje zapytanie w sprawie nomenklatury: „glin — aluminium" zwracam się do Szanownej Redakcji z prośbą o łaskawe umieszczenie mej krótkiej repliki w najbliższym numerze pisma.

P. Docent Dr L. Wasilewski w swej odpowiedzi podaje „przyczyny formalne", zmuszające autorów „do używania słowa aluminium". Na czele tych przyczyn stawia uchwałę Polskiego Komitetu Normalizacyjnego, opublikowaną w Nr. 3 Wiadomości P. K. N. z r. 1931 i dodaje, że „uchwała, która zapadła ostatnio, musi być honorowana przede wszystkim i swoim istnieniem anuluje uchwały poprzednie." Pytanie, czego dotyczy uchwała P. K. N. i jakie uchwały poprzednie anuluje?

W cytowanym Nr. 3 Wiadomości Polskiego Komitetu Normalizacyjnego, organie urzędowym P. K. N. przy Ministerstwie Przemysłu i Handlu, poświęconym zagadnieniom normalizacji przemysłowej (t. VI, Warszawa, marzec 1931 r.) w dziale urzędowym na str. 66 czytamy: „Aluminium jest produktem przemysłowym otrzymywanym w hutach przez

przetapianie tlenków glinowych, jako surowców, lub odpadków aluminiowych".

Nie wdaje się w jakąkolwiek analizę formuły P. K. N., gdyż nie leży to w mojej kompetencji i intencji, stwierdzam jedynie, że interpretacja tej formuły przez Pana Docenta Dr Wasilewskiego nie jest ścisła.

Każdy nieuprzedzony czytelnik zauważy dwie rzeczy różne: wyraz „aluminium"—dla oznaczenia produktu przemysłowego, powiedziałbym, metalu technicznego, i wyraz „glin"—dla oznaczania metalu pierwiastka w nazwie „tlenków glinowych".

Taka interpelacja uchwały P. K. N. znajduje potwierdzenie na str. 73 tegoż zeszytu „Wiadomości", gdzie znowu w Dziale Urzędowym w wierszu drugim od góry jest „glin, żelazo", w punkcie 6 użyto wyrazu „Glin sublimuje...", „tlenek glinu", w punkcie 7 „zawartość „glinu".

Przykłady podane upoważniają do skonstatowania, że uchwała P. K. N. dotyczy terminologii przemysłowej i nie wkracza w dziedzinę słownictwa naukowego chemicznego. Tym samym ta uchwała P. K. N. nie anuluje uchwał poprzednich w zakresie słownictwa chemicznego, jak twierdzi autor odpowiedzi, co więcej, użycie w samym sformułowaniu nazwy „tlenków glinowych" należy poczytać za wyraz poszanowania jedynie obowiązującej dotąd w zakresie słownictwa chemicznego uchwały Akademii Umiejętności w Krakowie ze stycznia 1901 r.

Wymienioną uchwałę, opublikowaną w sprawozdaniach z czynności Akademii Umiejętności w Krakowie za miesiąc styczeń r. 1901, przedrukował „Chemik Polski" (Nr. 1 r. 1901). Tam na str. 10 znajduja się nazwy:; „Glin, chlorek glinowy, tlenek glinowy...".

Tak więc powaga terminu „glin" dla pierwiastka chemicznego wydaje się zachowana. Pozostaje kwestia terminu dla produktu przemysłowego, technicznego. Komitet normalizacyjny uznał za potrzebne wprowadzić czy aprobować nazwę „aluminium" i oczywiście w sferach zainteresowanych uchwała Komitetu „musi być honorowana", jak słusznie orzeka p. Docent Dr L. Wasilewski. Ale laik może zadać pytanie, dlaczego tak wyróżniać „glin", czy nie należałoby zmienić „sód" na natrium, wobec istnienia „sody"", „wapń" na calcium wobec „wapienia".

Na to można znaleźć odpowiedź w opinii p. Doc. Dr Wasilewskiego: „Posiadamy już bowiem szereg fabryk, przerabiających aluminium, szereg walcowni, odlewni, rafinerie aluminium, a budujemy już i fabrykę samego aluminium. W tych ośrodkach dawno nie słyszało się i nie usłyszy słowa „glin". Jest to druga „przyczyna formalna", zmuszająca do używania słowa aluminium. Ta przyczyna tkwi w należnych względach dla utartego wyrazu w żargonie technicznym[1]). Ale znowu pytanie. Czy trzeba być skrajnym purystą na to, żeby oddać pierwszeństwo polskiemu „glinowi" przed obcojęzycznym „aluminium", takim samym przybyszem z zagranicy, jak niegdyś tolerowana „zalczojre", „letwasser" itp.

[1]) Autor odpowiedzi uważa „żargon techniczny" za brzydkie określenie i jest zdania, że „kilka nazwisk i prac wybitnych specjalistów" przytoczonych przez niego, jak prof. Świętosławskiego, prof. Czochralskiego „zniewalają do zaniechania w stosunku do słowa aluminium tego określenia. Wyjaśniam, że wyrazu „żargon techniczny" użyłem w znaczeniu mowy, właściwej sferom technicznym, rzemieślniczym, przemysłowym.

Wreszcie ostatnia uwaga, dotycząca trzeciej „przyczyny formalnej". Autor odpowiedzi nie wie, „czyby się ktoś odważył spolszczyć takie wyrażenie dziś już spotykane w najpoważniejszej literaturze naukowej, jak duraluminium" i dodaje: „bo jeżeliby się spolszczyło jedną połowę, t. j. aluminium, to jaka dobra racja jest, żeby nie spolszczyć jeszcze i drugiej połówki t. j. „dur".

Na tę wątpliwość może być jedna odpowiedź: ten ktoś, z poczuciem odpowiedzialności za swe słowa, zastanowi się nad pochodzeniem tej połówki „dur"; z łatwością sam, albo z pomocą czyjąś domyśli się, że „dur" pochodzi od łacińskiego słowa „durus", co znaczy twardy i albo utworzy sobie wyraz „twardy glin" na obraz „twardy ołów", albo po odrzuceniu końcówki *ium*, zgodnie z uchwałą Akademii Umiejętności Krakowskiej zachowa „duralumin" (Termin „duralumin" można znaleźć w obcej literaturze: G. Dupont-— Cours de chimie industrielle t. III. Métallurgie Paryż; r. 1936 str. 232; Dr. Otto Lange—Chemische Technologie. und ihre chemischen Grundlagen, Lipsk r. 1927, na str. 595.

J. Harabaszewski.

Poruszona przez p. J. Harabaszewskiego w „Przemyśle Chemicznym" (Nr. 1, 22, 1937) sprawa nazwy pierwiastka *Al* : glin czy aluminjum wzbudza niepokój wśród chemików, a to na skutek odpowiedzi p. doc. dra L. Wasilewskiego (tamże). W stuleciu zeszłym istniały dwa polskie słownictwa chemiczne: warszawskie i krakowskie; mówiło się w Warszawie np. kwas azotny, fosforny, gdy w Krakowie utarły się nazwy: kwas azotowy, fosforowy. Chemicy krakowscy i warszawscy, stojąc uparcie przy swych zasadach, nie mogli się nieraz porozumieć w swym języku rodzinnym. Temu nieprzyjemnemu objawowi położył kres „Zjazd lekarzy i przyrodników" w Krakowie w 1900 r.. Na zjeździe ś.p. inż. J. Grabowski i ś.p. prof. B. Znatowicz wnieśli projekt ujednostajnienia słownictwa chemicznego dla wszystkich zaborów. Inicjatywa podjęta została przez najwyższą instancję, t. j. przez Akademię Krakowską i zakończona w roku następnym uchwałą m. i.:

1. Należy odrzucić końcówkę „ium" w łacińskich nazwach pierwiastków; winno się mówić: stront, bar, rad, a nie: stroncjum, barium, radium.

2. Nazwą polską pierwiastka *Al* jest glin.

Uchwały powyższe, powzięte przed 40 laty, obowiązują i nadal chemików polskich.

Ta budowa, wzniesiona dużym nakładem pracy i wyrzeczenia się dzielnicowych ambicji, zarysowała się niedawno wskutek wyłomu, uczynionego ze strony techników i przemysłowców. W 1931 r. Komitet Normalizacyjny postanowił wprowadzić do techniki wyraz „aluminium" zamiast przyjętej w nauce nazwy „glin", odrzucił pierwszą zasadę, jaką uchwaliła Akademia. Czemuż, idąc konsekwentnie dalej, dla swoich celów nie wprowadził innych jeszcze nazw pierwiastków, jak magnezjum, sodium, potasjum?

Komitet Normalizacyjny opierał się zapewne na dwóch przesłankach.

Pierwsza—to bliskość nazw „glin" i „glina"; podobnych przypadków znamy w chemii więcej: „wapń" i „wapień", również „sód" i „soda". Dalsza droga do reform językowych w technice jest tu otwarta: aby nie było nieporozumień,

przekreślić nazwę „wapń" i nazwać go „kalcjumem", a „sód"—„sodjumem".

W wykładach nigdy nie używamy wyrazu „aluminium" na oznaczenie pierwiastka *Al*, lecz tylko: glin; mimo to żadnych nie spotykamy niejasności; mówimy: stopy glinowe, lecz: garnki gliniane.

Drugą przesłanką, według p. L. Wasilewskiego, ma być rozpowszechnienie nazwy: aluminium w warsztatach, odlewniach, fabrykach. To nie dowód. Jakżeż często słyszy się w fabrykach i warsztatach: chromgielb, blauholc, szwerszpat, berlinerblau, a jednak nie wysuwa się stąd wniosku, że należy je uznać za obowiązujące zamiast wyrazów polskich: żółcień chromowa, błękit berliński. Jak dotąd, technika walczyła i walczy z tą obcą naleciałością, tak jak już usunęła rozmaite krajszegi, borlochy, śrubsztaki itp.

Jest jeszcze i trzecia przesłanka, wysunięta przez p. docenta Wasilewskiego. Oto, co zrobić z wyrazem „duraluminium"? Czy spolszczyć go na „durglin"? Nie jest to wcale potrzebne. Znamy w technice stop „Ferrosilicium"; takim i pozostanie. Ale nie wynika stąd konieczność rozszerzania zakresu tego wyrazu i przerabiania nazwy „żelazo" na „ferrum" lub „krzemu" na „silicium". Wyraz „duraluminium" może pozostać, jako nazwa techniczna specjalnego stopu glinowego.

Dalej jednak ani kroku! Przejście z „duraluminium" na „chlorek aluminium" (Wasilewski L., Kaczorowski A. i Weber A. *Elektroliza stopionege chlorku aluminjum z wydzieleniem masywów aluminjowych dowolnej grubości*. Przemysł Chem., **20**, 214 (1936) i inne prace) jest niedopuszczalne, wejdziemy bowiem w dziedzinę językową, którą słusznie nazwał p. Harabaszewski żargonem technicznym. Symbol *Al* pozostanie w chemii zawsze glinem, a jego związki—związkami glinowymi lub glinu.

Prof. dr K. Jabłczyński
Prof. dr T. Miłobędzki

Redakcja „Przemysłu Chemicznego" uprzejmie nadesłała mi replikę Pana Prof. Harabaszewskiego oraz wypowiedzenie się Panów Prof. Jabłczyńskiego i Prof. Miłobędzkiego w sprawie nomenklatury aluminium, czy glin. W wypowiedzeniach tych przebija wyraźnie niechęć do postanowień Polskiego Komitetu Normalizacyjnego, który dzięki uchwale z 1931 roku wprowadził oficjalnie do polskiego słownictwa słowo „aluminium".

Niestety na takie, czy inne ustosunkowanie się do wyżej wspomnianej uchwały nie ma żadnej rady. Uchwała Komitetu obowiązuje jednak i absolutnie wyklucza zaliczenie słowa „aluminium" do jakiegokolwiekbądź żargonu. Każdy więc kto czuje się zdyscyplinowanym członkiem zorganizowanego społeczeństwa, a za takiego ja siebie uważam, musi ją uznawać, dopóki nie nastąpi inna uchwała, lub reasumcja uchwały poprzedniej.

Niechęć do danego zagadnienia nie powinna jednak doprowadzać w dyskusji rzeczowej aż do używania argumentów, które każdy nieuprzedzony czytelnik musiałby zaliczyć do kategorji znanych w innym żargonie pod nazwą „niedozwolonych chwytów". Niewątpliwie za taki „chwyt" należy uznać zestawienie słowa aluminium, przyjętego przez wszystkie języki świata, posiadającego znanego ojca chrzestnego i znany źródłosłów, używanego przez ludzi o najwyższym poziomie wykształcenia w Polsce, zarówno w mowie potocznej jak i polskiej literaturze naukowej, z wyrażeniami takimi, jak letwasser, zalczojre, blauholc, czy chromgielb. Wiemy przecież, że tych ostatnich słów nikt z Polaków, posiadających umiejętność czytania i pisania, nie używa. Być może, że stosują je jakieś środowiska analfabetów, posługujących się stale żargonem niemiecko-żydowskim.

Poza tym nie mogę również dojrzeć żadnej analogii do słowa w rodzaju „ferrosilicium", gdyż polscy metalurdzy nie używają tego wyrazu, lecz posługują się polskim słowem „żelazokrzemem" (zob. Anczyc, Korwin-Krukowski i inni). Istnieje za to w metalografii, jako nazwa naukowa dla określenia postaci metalograficznej czystego żelaza „ferryt". Przecież tego też nie wolno zaliczyć do żargonu metalograficznego—chyba, że wogóle będziemy mówili—zamiast o słownictwie—o żargonie naukowym.

Wobec stwierdzenia przez autorów replik niewątpliwego istnienia uchwały P. K. N., kwestia interpretacji i zasięgu stosowania słowa „aluminium", pozostanie zawsze już sprawą indywidualną i żaden autorytet nie może sam sobie nadawać prawa do samoistnego rozstrzygania czy ta lub inna interpretacja jest właściwa.

Nie mógłbym się zgodzić na nadanie słowu „aluminium" czy „alumin" tylko znaczenia materiału technicznego, a glinowi chemicznie czystego jednotnika, który, jak wiadomo, nie został jeszcze nigdy otrzymany.

Wiemy, przecież, że najczystsze aluminium, jak najbardziej zbliżone do chemicznie czystego, otrzymuje się tylko drogą elektrolizy w piecach fabrycznych. W laboratoriach tak czystego produktu się nie uzyska.

Znając możliwości dzisiejszej techniki fabrycznej pytam co się stanie, gdy uzyskamy według definicji P. K. N. aluminium o czystości nie jak dzisiaj 99,997, lecz 99,9999 tj. o czystości, przy której scharakteryzowanie zanieczyszczeń będzie leżało już po za granicami błędu analitycznego i pomiarowego. Czyli praktycznie biorąc, aluminium chemicznie czyste—nic innego jak pierwiastek. I wówczas będziemy w kłopocie czy $AlCl_3$ otrzymany z takiego bloku nazwać chlorkiem aluminium (może aluminu) czy też chlorkiem glinu.

Ostateczna interpretacja, o ile zachodziłyby wątpliwości, powinna należeć do jakiegoś ciała zbiorowego, które mogłoby wyrazić poglądy nietylko chemików lecz również metaloznawców, mechaników a zapewne i literatów.

Nie ulega wątpliwości, że Szanowni Oponenci nie uzyskali monopolu na troskę o język ojczysty i że wszystkim nam jednakowo zależy bardzo na czystości i bogactwie języka polskiego. Ja tylko podkreśliłbym, że na czystości o tyle, o ile to nie wpływa na zubożenie języka i na uniemożliwienie porozumienia się. Bogactwo języka, co do ilości wyrazów oraz elestyczności ich w formach, bogactwo wypływające ze zdolności przyswajania coraz to nowych dźwięków i słów, tworzonych dla ciągle powstających nowych zjawisk, przedmiotów i urządzeń, leży nam wszystkim z pewnością na sercu.

L. Wasilewski

Wiadomości bieżące

Nouvelles de jour

Zjazd Chemików Niemieckich (*Reichstreffen der Deutschen Chemiker*) zarazem obchód 50-lecia Związku Chemików Niemieckich (*Verein Deutscher Chemiker*) odbędzie się równocześnie z **VIII Achema** w czasie od 2—11 lipca 1937 r. Dnie 2—6.VII przeznaczone są na posiedzenia pokrewnych Związków i Towarzystw wśród których jest i Sekcja Chemiczna N S B D T (*Fachgruppe Chemie des Nat. Soc. Bundes Deut. Techniker*). Niektóre z tych Towarzystw biorą poprostu udział oficjalny w posiedzeniach Sekcyj Zjazdu.

Nowością w układzie programu jest to, że po otwarciu Zjazdu i referatach w dniu 7.VII odbywają się od 8 — 10.VII posiedzenia sekcyj nie jak dotychczas równolegle we wszystkich sekcjach, ale kolejno, przy czym tylko dwie sekcje obradują równocześnie. Są one tak dobrane, że służą zainteresowaniom rozbieżnym.

8.VII obradują sekcje chemii: I, fizycznej, dalej materiałów plastycznych oraz farb i malarstwa technicznego i II, lekarskiej i farmaceutycznej, rolnej i wreszcie tłuszczów.

9.VII obradują sekcje: I, chemii fotograficznej i fotochemii, dalej historii chemii i wreszcie chemii analitycznej oraz równolegle II, chemii: krzemianów i mat riałów budowlanych dalej spożywczej i sądowej, dalej barwnikarskiej i tkackiej, wreszcie paliwa i olejów mineralnych.

10.VII obradują równolegle sekcje: chemii nieorganicznej i chemii organicznej.

Towarzystwo Badania Korozji (*Gesellschaft für Korrosionsforschung und Werkstoffschutz im VDCh*) odbywa 3—5 lipca 1937, wspólnie z *DECHEMA Deutsche Gessellschaft für chemisches Apparatewesen* swój zjazd poświęcony tematowi: „Trwałość i ochrona towrzyw dla aparatury chemicznej".

Achema VIII (2—11.VII.27) we Frankfurcie nad Menem według wszelkich zapowiedzi przewyższać będzie Achemę VII ilością wystawców o 38% areałem eksponatów o 50%. Znane walory tego przedsięwzięcia nie potrzebują dalszego polecenia. Zniżki kolejowe dla gości zagranicznych wynoszą na kolejach niemieckich 60%, bez względu na długość czasu pobytu. Szczególnie ciekawe będzie, jakie zastosowanie zdobyły sobie w aparaturze chemicznej nowoczesne syntetyczne tworzywa. Prócz odrębnych programów zwiedzania dla wycieczek z poszczególnych krajów *Norddeutscher Lloyd* objął organizację ogólnych programów zwiedzania. Pobyt (1—6.VII) we Frankfurcie kosztuje RM. 53,20 (najmniejszy koszt), zaś w zbiorowej okrężnej wycieczce można wziąć udział już za 445,40 RM. (Frankfurt, Eisneach, Magdeburg, Berlin, Drezno, Monachium, Stuttgart, Heidelberga, Darmstadt, Wiesbaden, Kolonia, Essen). Kierownictwo wystawy wydało jak zwykle księgę wystawową ***(Achema Jahrbuch 1937)***. Zgłoszeni goście otrzymują tę księgę już obecnie za zwrotem porta (trzy międzynarodowe kwity pocztowe) od Dechema, Berlin W 35, Postdammerstr. 103a. Książka ta obejmuje 300 str. opisów wystawianych przedmiotów i 100 str. ogłoszeń. Zawiera ona 3 referaty organizacyjne i 4 historyczne (związane z dziejami V. D. Ch. i in.) poza tym w części naukowej 4 wykłady na tematy: *Budowa aparatury i chemia. Masy sztuczne na wystawie. Nowe aparaty do ciągłej produkcji wiskozy. Ochrona przed wypadkami i chorobami zawodowymi.* Część techniczna, podzielona według dyspozycji nowej „inżynierii chemicznej" zawiera 19 rozdziałów poświęconych ogólnym operacjom technologicznym. Część przemysłowa podzielona według produkcji składa się z 4 działów: 1. tworzywa (11 rozdziałów); 2. przyrządy naukowe (6 rozdziałów); 3. techniczno-naukowe przyrządy i sposoby (4 rozdziały) i 4. techniczne przyrządy, maszyny, sposoby (19 rozdziałów). Jest to niezmiernie ciekawa rewia najnowszych pomysłów i osiągnięć.

Konkurs na stypendium S. A. „PERUN„ dla inżyniera pragnącego odbyć studia w Wyższej Szkole Spawania w Paryżu. Wyższa Szkoła Spawania w Paryżu jest jedynym zakładem naukowym, który specjalnie i wyłącznie kształci inżynierów spawaczy, i dlatego na studia w tej szkole zjeżdżają się inżynierowie z całego świata. Ponieważ w Polsce daje się silnie odczuć zapotrzebowanie na inżynierów wyspecjalizowanych w dziedzinie spawania, a nasze politechniki nie posiadają jeszcze osobnych katedr tego przedmiotu. Sp. Akc. „Perun" przeznaczyła stypendium w sumie Zł. 6.000,— dla inżyniera, narodowości polskiej, do lat 30, który pragnąłby odbyć studia jednoroczne w Wyższej Szkole Spawania w Paryżu. Stypednium to całkowicie wystarcza na pokrycia kosztów studiów i pobytu w Paryżu.

Początek roku akademickiego 1 listopada, zakończenie 30 czerwca. Program studiów i wszelkie informacje, dotyczące Wyższej Szkoły Spawania są podane w Nr 7, 1936 r. pisma „Spawanie i Cięcie Metali".

Warunkiem niezbędnym dla otrzymania stypendium jest dobra znajomość języka francuskiego. Ponadto inżynierowie, którzy mogą się wykazać dobrą znajomością metaloznawstwa, mają pierwszeństwo. Znajomość spawania pożądana, ale niekonieczna.

Stypendium jest bezzwrotne: jedynym zobowiązaniem stypendysty jest rzetelna praca dla otrzymania dyplomu.

Inżynierowie, pragnący ubiegać się o to stypendium, proszeni są o zgłaszanie swoich kandydatur wraz z życiorysem i szczegółowymi danymi ze studiów i praktyki p. a. Sp. Akc. „Perun", Warszawa 1, ul. Jasna 1.

Nowe krajowe chemikalia czyste. Firma Mikrochemia, własność Teodory i Pawła Olszewskich otwarła 1.V.37 nowy lokal w Warszawie przy ul. Marszałkowskiej 124. Z racji uroczystego otwarcia urządzono w lokalu tym publiczną wystawę chemikalii, z której dowiedzieliśmy się, że firma uruchomiła obecnie dział chemikalii czystych, który produkuje już dość pokaźną ilość czystych preparatów. Podajemy je tutaj według stopnia czystości:

I. „Do analizy:" $Cu(NO_3)_2$; $CuCl_2$; $CuSO_4$; $(NH_4)_2SO_4$; $KCNS$; $K_2Cr_2O_7$; CrO_3; $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$; $(COOH)_2$; skrobia rozpuszczalna.

II. „Chemicznie czyste": $Al(NH_4)(SO_4)_2$; $AlK(SO_4)_2$; $Ba(NO_3)_2$; $Bi(NO_3)_3$; $BiO.NO_3$; $Cd(NO_3)_2$; $Mg(NO_3)_2$; $Cu(NO_3)_2$; $Pb(NO_3)_2$; $NaNO_3$; $AgNO_3$; NH_4Cl; $BaCl_2$; $SnCl_2$; $CdCl_2$; $MnCl_2$; $CuCl$; $CuCl_2$; KCl; $AgCl$; $FeCl_3$; K_2CrO_4; $(NH_4)_2Cl_2O_7$; K_2CrO_7; $NH_4H_2PO_4$; $(HN_4)_2HPO_4$; $(NH_4)_3PO_4$; KH_2PO_4; K_2HPO_4; K_3PO_4; NH_4NaHPO_4; $K_2J_2O_6$; KHJ_2O_6; CdJ_2; CrO_3; $KCNS$; $(HN_4)_2SO_4$; $Bi_2(SO_4)_3$; $Mn_2(SO_4)_3$; $CuSO_4$ (także bezwodny); $KHSO_4$; $FeSO_4$; $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$; $(NH_4)_2S$; ZnS; CdS; PbS; $BiOCl$; $CdCO_3$; $MnCO_3$; $(COOH)_2$; $(COONH_4)_2$; $(COOK)_2$; $(COONa)_2$; $(CHOH.COO)_2K_2$; $(CHOH.COO)KNa$; Sn w ziarnach i w blaszkach; Zn i Pb w laskach, ziarnach i blaszkach; benzydyna; chlorowodorek i siarczan aniliny; kwas sulfanilowy; skrobia rozpuszczalna; piasek morski; wielosiarczek amonu.

III. „Czyste: $Ca(NO_3)_2$; K_2CrO_4; Na_2CrO_4.

Drukarnia Techniczna, Sp. Akc., Warszawa, Czackiego 3/5, tel. 614-67 i 277-98.